

# THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

**Pierre von ARX**

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.  
Licencié ès-sciences physiques

Première Thèse

ETUDES DANS LA SÉRIE DES STILBÈNES  
ET DES DISTYRYLBENZÈNES NITRÉS

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 19 Décembre 1964 devant la Commission d'Examen :

MM. J. COLONGE      Président

|             |   |                 |
|-------------|---|-----------------|
| Ch. EYRAUD  | } | Membres du Jury |
| G. DESCOTES |   |                 |
| A. ARSAC    |   |                 |



# THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

**Pierre von ARX**

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.  
Licencié ès-sciences physiques

---

Première Thèse

ETUDES DANS LA SÉRIE DES STILBÈNES  
ET DES DISTYRYLBENZÈNES NITRÉS

---

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

---

Soutenues le 19 Décembre 1964 devant la Commission d'Examen :

MM. J. COLONGE

Président

Ch. EYRAUD

G. DESCOTES

A. ARSAC

} Membres du Jury



UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES.

---

Doyens honoraires.

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires.

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen.

M. BRACONNIER.

Assesseurs.

MM. MESNARD, BOIDIN.

Professeurs .

|                 |                                    |
|-----------------|------------------------------------|
| MM. LONGCHAMBON | Minéralogie                        |
| PRETTRE         | Chimie Industrielle                |
| COURTY          | Chimie-physique                    |
| KUHNER          | Botanique                          |
| MALECOT         | Mécanique rationnelle et appliquée |
| PARIS           | Chimie minérale                    |
| AUMERAS         | Chimie                             |
| COLONGE         | Chimie organique                   |
| JANIN           | Physique expérimentale             |
| FLANDRIN        | Géologie appliquée                 |
| BERNARD         | Physique industrielle              |
| DUFAY Jean      | Astronomie                         |
| NIGON           | Zoologie expérimentale             |
| GAUTHIER Henri  | Géologie appliquée                 |
| WAUTIER         | Zoologie                           |
| CHOPIN          | Chimie biologique                  |
| CUEILLERON      | Chimie                             |
| BRACONNIER      | Calcul différentiel et intégral    |
| EYRAUD Charles  | Chimie-physique appliquée          |
| SARAZIN         | Physique nucléaire                 |
| BOIDIN          | Microbiologie et Mycologie         |
| PERES           | Physiologie                        |
| MESNARD         | Electronique                       |
| GRANDMONTAGNE   | Physique                           |
| BOUTILLIER      | Minéralogie                        |
| LAFOUCRIERE     | Physique nucléaire théorique       |
| DREUX           | Chimie organique                   |
| TEICHNER        | Chimie industrielle                |



### Professeurs (suite)

|     |                    |                                       |
|-----|--------------------|---------------------------------------|
| MM. | PAVANS de CECCATTY | Zoologie                              |
|     | MERLIN             | Chimie analytique                     |
|     | DUFAY Maurice      | Physique de l'Atmosphère              |
|     | LUBET              | Physiologie                           |
|     | PHILBERT           | Physique nucléaire                    |
|     | COHEN-ADAD         | Chimie                                |
|     | DAVID Louis        | Géologie générale                     |
|     | CHANEL             | Psychophysiologie                     |
|     | MAURY              | Méthodes mathématiques de la physique |
|     | DEPRAZ             | Physique nucléaire                    |
|     | GAUTHIER Jean      | Chimie                                |
|     | GAUME              | Physique expérimentale.               |

### Professeurs sans chaire.

|      |               |                                    |
|------|---------------|------------------------------------|
| MM.  | FERON         | Mathématiques                      |
|      | LAFORGUE      | Physique                           |
|      | LEGAY         | Zoologie expérimentale S. P. C. N. |
|      | UZAN          | Physique S. P. C. N.               |
|      | CHENEVOY      | Géologie appliquée                 |
|      | GINET         | Zoologie                           |
|      | ASCH          | Physique                           |
|      | MICHEL Pierre | Minéralogie                        |
|      | DUCET         | Biologie végétale                  |
| Mlle | MAITROT       | Physique                           |
| MM.  | GEVIN         | Géologie générale                  |
|      | PONASSE       | Mathématiques                      |
|      | d'INCAN       | Physique                           |
|      | LEFEBVRE      | Mathématiques                      |
|      | PERNET        | Mathématiques                      |
|      | CHERY         | Physique                           |
|      | BERGEON       | Physique C. S. U.                  |
| Mlle | GAUTHERON     | Chimie biologique                  |

### Maîtres de Conférences .

|     |                 |                       |
|-----|-----------------|-----------------------|
| Mme | ERICSON         | Physique générale     |
| MM. | MARTEL          | Mécanique             |
|     | MATHIEU         | Mécanique des Fluides |
|     | ERBEIA          | Physique              |
|     | DESCOTES        | Chimie organique      |
|     | PICARD Philippe | Mathématiques         |
|     | LEMOIGNE        | Botanique             |
|     | DEMARCO         | Géologie générale     |
|     | MICHEL Georges  | Biochimie             |
|     | LEBRETON        | Biologie végétale     |
|     | DAVID Jean      | Biologie animale      |
|     | TOUSSET         | Chimie propédeutique  |

Maîtres de Conférences (suite)

|     |               |                      |
|-----|---------------|----------------------|
| MM. | FEUVRAIS      | Physique Electricité |
|     | PICARD Claude | Mathématiques        |
|     | SCHMITT       | Physique M. P. C.    |
|     | LAURENT       | Chimie organique     |
|     | ROT           | Mathématiques        |
|     | BETHOUX       | Mathématiques        |
| Mle | CALAIS        | Mathématiques.       |

Maître de Conférences adjoint.

|    |         |        |
|----|---------|--------|
| M. | PIERRON | Chimie |
|----|---------|--------|

Conseiller Administratif

|    |        |
|----|--------|
| M. | BURNET |
|----|--------|

Secrétaire Principal Honoraire.

|    |       |
|----|-------|
| M. | ROUX. |
|----|-------|

---



A MON MAITRE  
MONSIEUR LE PROFESSEUR J. COLONGE  
DIRECTEUR  
DE L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON  
TITULAIRE DE LA CHAIRE DE CHIMIE ORGANIQUE  
A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON .

Hommage de profonde et respectueuse gratitude.



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41554212\\_0005](https://archive.org/details/IA41554212_0005)

A mes Parents.

A ma Femme.



Le présent travail a été effectué de 1961 à 1964 au Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de LYON.

Avant de l'exposer, nous tenons à exprimer à notre Maître, Monsieur le Professeur J. COLONGE, notre respectueux attachement et notre profonde reconnaissance pour la bienveillante sollicitude avec laquelle il nous a constamment guidé dans nos recherches.

Nous remercions Monsieur le Professeur Ch. EYRAUD, Monsieur G. DESCOTES, Maître de Conférences, et Monsieur A. ARSAC, Professeur à l'E.S.C.I.L., pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de notre Jury.

Qu'il nous soit permis d'adresser nos remerciements à la FRANCAISE DES MATIERES COLORANTES S.A., pour l'aide matérielle grâce à laquelle ce travail a pu être entrepris et conduit à sa fin, et tout particulièrement à Monsieur LIENHART, Directeur de l'Usine de Saint-Clair-du-Rhône, et à Monsieur A. ARSAC, Chef du Service de Recherches, pour la sollicitude qu'ils ont toujours témoignée à notre égard.

Nous n'oublions pas ce que nous devons à Messieurs les Professeurs de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon dont l'enseignement et les conseils ont été précieux.

Nous remercions également le personnel du Laboratoire de Microanalyse C.N.R.S. de la Faculté des Sciences de Lyon et particulièrement Monsieur SEMET pour sa collaboration aussi amicale que dévouée, ainsi que Madame RANC pour son aide dans la rédaction de notre travail.

Que tous nos camarades de Laboratoire soient assurés de trouver ici le témoignage de notre sincère amitié, pour la collaboration irremplaçable dont ils nous ont fait bénéficier.



## TABLE DES MATIERES.

|                                                                                                                                                             | Page |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| <u>INTRODUCTION</u>                                                                                                                                         | 1    |
| <br><u>CHAPITRE I</u> - Action des toluènes activés , de l'acide para-nitrophénylacétique et du dinitro-4, 6 méta-xylène sur les monoaldéhydes aromatiques. | 3    |
| I - Action du dinitro-2, 4 et du cyano-4 nitro-6 toluène sur les aldéhydes.                                                                                 | 5    |
| II - Action de l'acide paranitrophénylacétique sur les aldéhydes.                                                                                           | 27   |
| III - Action du dinitro-4, 6 métaxylène sur les monoaldéhydes. Réactions de mono- et dicondensation.                                                        | 35   |
| IV - Etude générale des points de fusion de ces stilbènes substitués.                                                                                       | 46   |
| <br><u>CHAPITRE II</u> - Action des toluènes activés, de l'acide paranitrophénylacétique et du dinitro-4, 6 métaxylène sur les polyaldéhydes aromatiques.   | 51   |
| I - Partie théorique.                                                                                                                                       | 53   |
| II - Partie expérimentale.                                                                                                                                  | 54   |
| <br><u>CHAPITRE III</u> - Etude des styrylbenzaldéhydes.                                                                                                    | 75   |
| I - Action de l'air.                                                                                                                                        | 77   |
| II - Action de l'acide malonique                                                                                                                            | 78   |
| III - Préparation des distyrylbenzènes dissymétriques.                                                                                                      | 88   |
| <br><u>CHAPITRE IV</u> - Etude des spectres infrarouges.                                                                                                    | 97   |
| I - Etude des spectres I.R. des stilbènes                                                                                                                   | 99   |
| II - Etude des spectres I.R. des distyrylbenzènes.                                                                                                          | 106  |

|                                                                                       | Page |
|---------------------------------------------------------------------------------------|------|
| <u>CHAPITRE V</u> - Préparation du bis (dinitro-2', 4' phényl-glyoxalyl)-1, 4 benzène | 109  |
| CONCLUSIONS GENERALES                                                                 | 117  |
| SPECTRES I. R.                                                                        | 118  |
| INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.                                                                | 124  |

---

## INTRODUCTION .

L'emploi de la pyridine comme solvant de la réaction des aldéhydes aromatiques sur les dinitro-2,4, cyano-2 nitro-4 et cyano-4 nitro-6 toluènes (appelés "toluènes activés") , nous a permis de préparer des stilbènes substitués dans d'excellentes conditions. Cette méthode a été étendue aux condensations de l'acide paranitrophénylacétique avec les aldéhydes aromatiques.

La conduite de la condensation dans la pyridine entre le dinitro-4,6 métaxylène et ces aldéhydes offre la possibilité d'obtenir des produits de mono- et de dicondensation.

Dans le cas de la réaction des trois aldéhydes phtaliques et de l'aldéhyde trimésique avec les toluènes activés ou l'acide paranitrophénylacétique, nous avons pu isoler des aldéhydes styrylbenzoïques grâce à l'action modératrice de ce solvant.

Ces styrylbenzaldéhydes substitués nous ont permis de préparer les acides styrylcinnamiques correspondants et, par condensation avec d'autres toluènes activés, de synthétiser des distyrylbenzènes dissymétriques.

Nous avons étudié les spectres dans l'infra-rouge de ces différents stilbènes et distyrylbenzènes.

Enfin, la préparation d'une tétracétone, le bis(dinitro-2,4' phényl-glyoxalyl)-1,4 benzène a été effectuée à partir du bis(dinitro-2',4' styryl)-1,4 benzène.



CHAPITRE I .

ACTION DES TOLUENES ACTIVES, DE L'ACIDE  
PARANITROPHENYLACETIQUE ET DU DINITRO-4, 6  
METAXYLENE SUR LES MONALDEHYDES AROMATIQUES .

---

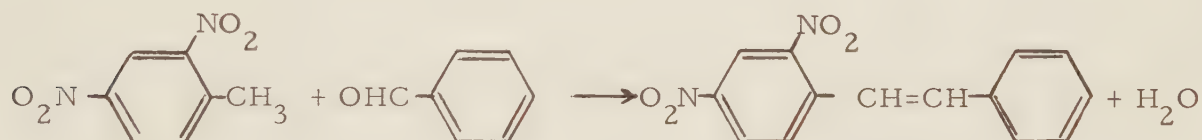


# I - ACTION DU DINITRO-2,4 TOLUENE ET DU CYANO-4 NITRO-6 TOLUENE SUR LES ALDEHYDES AROMATIQUES .

## PARTIE THEORIQUE .

### BIBLIOGRAPHIE

Ce sont THIELE et ESCALES (1) qui, en 1901, découvrirent la réactivité du groupe méthyle du dinitro-2,4 toluène sur les aldéhydes aromatiques juxta-nucléaires, et réalisèrent ainsi les premières synthèses de stilbènes dinitrés dissymétriques :



Depuis, cette réaction a été très utilisée (2) (3) (4) (5) (6) (7) (10) et a été étendue à d'autres toluènes activés par des groupements électronégatifs. HARGREAVES et Mac GOOKIN (18) en 1950, ont fait le point des résultats obtenus pendant un demi-siècle et en ont tiré les conclusions suivantes :

- C'est la présence et la position des substituants sur le noyau du toluène qui importent. Les groupements CN, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, CPh, halogènes, CONH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>Ph, en position 2, 4 et 6 augmentent la réactivité du groupement méthyle par leurs effets électromères qui attirent les électrons périphériques du C du CH<sub>3</sub> vers le noyau, ce qui donne plus de liberté aux atomes d'hydrogène du groupement méthyle.

- Un groupe  $\text{NO}_2$  au moins est nécessaire et son action est maximale quand il occupe la position 4 (le nitro-2 toluène ne réagit pas, alors que le nitro-4 toluène se condense avec un rendement notable) ; les groupements  $\text{NO}_2$  en 2, 4 et 2, 4, 6 exercent un effet très net d'augmentation de la réactivité. Si les deux groupes  $\text{NO}_2$  occupent les positions 2 et 6, l'effet est plus faible (15). Par contre, les groupements  $\text{NO}_2$  en 3 et 5 diminuent l'activité du  $\text{CH}_3$ , même si un  $\text{NO}_2$  est présent en position 4 (9).

- Les groupements CN ont moins d'effet que les  $\text{NO}_2$ , surtout en position 2. Le dicyano-2,4 toluène ne réagit pas et un CN en position 5 a moins d'effet désactivant qu'un  $\text{NO}_2$ .

La grande majorité des auteurs ont réalisé cette réaction en milieu fondu, entre 130 et 180°C, avec un temps de réaction variant de 2 à 8 heures. Quelques rares auteurs ont cependant utilisé des solvants : l'éthanol (6), l'alcool amylique, le cyclohexanol, le benzène (7) (8), le toluène, le xylène (11). PASTAK (2) a utilisé avec succès la pyridine et il a même réalisé une réaction sans catalyseur. En raison de ce succès, nous avons repris la préparation des stilbènes en utilisant la pyridine anhydre comme solvant.

L'expérience nous en a montré les avantages suivants :

a) La température de la réaction est constante puisque l'on opère à reflux; elle est de l'ordre de 120 à 122°C ;

b) La durée de la réaction est considérablement diminuée et elle varie, suivant la réactivité du toluène et de l'aldéhyde envisagés, de 15 à 120 minutes. Ce temps de réaction et la température assez basse évitent la formation de résidus goudronneux.

c) A la fin de la réaction, nous obtenons une solution pyridinique du stilbène, lequel cristallise par refroidissement. Ces cristaux sont assez purs pour ne nécessiter qu'une ou deux recristallisations. Si bien que les rendements en produits purs sont supérieurs à ceux obtenus en opérant sans solvant car, dans ce cas, cinq ou six recristallisations sont nécessaires.

d) La pyridine étant, d'une part un solvant basique, d'autre part, un solvant ayant la même structure hétérocyclique que le catalyseur (pipéridine), il était permis d'espérer de meilleurs rendements qu'avec un autre solvant. A cet effet, nous avons effectué, dans les conditions expérimentales habituelles, la condensation du dinitro-2,4 toluène sur le benzaldéhyde dans différents solvants et pendant la même durée de réaction (45 minutes). Le dinitro-2,4 stilbène formé, traité à la manière

habituelle, a été ensuite recristallisé une fois dans la quantité minimale d'éthanol à 95°G.L. Les résultats ont été les suivants :

Produits de départ - 5 g de dinitro-2,4 toluène  
2,9 g de benzaldéhyde fraîchement distillé  
0,5 g de pipéridine  
6 cm<sup>3</sup> de solvant.

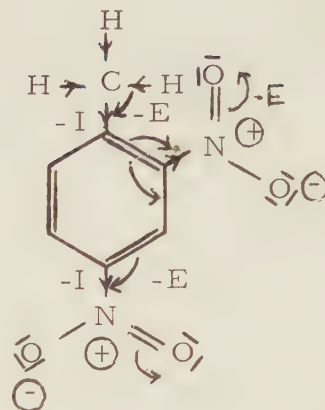
Résultats -

| Solvant            | Température  | Poids obtenu | Rendement |
|--------------------|--------------|--------------|-----------|
| Pyridine           | reflux 120°C | 5,1 g        | 70 %      |
| Triéthylamine      | reflux 95°C  | 4,9 g        | 67 %      |
| Diméthylaniline    | 130°C        | 4,8 g        | 66 %      |
| $\alpha$ -Picoline | 130°C        | 4,7 g        | 64 %      |
| Alcool n-amylque   | 130°C        | 4,5 g        | 61 %      |
| Nitrobenzène       | 130°C        | 4,4 g        | 59 %      |
| Dioxanne           | reflux 105°C | 3,7 g        | 51 %      |
| o-Xylène           | 130°C        | 3,1 g        | 42 %      |

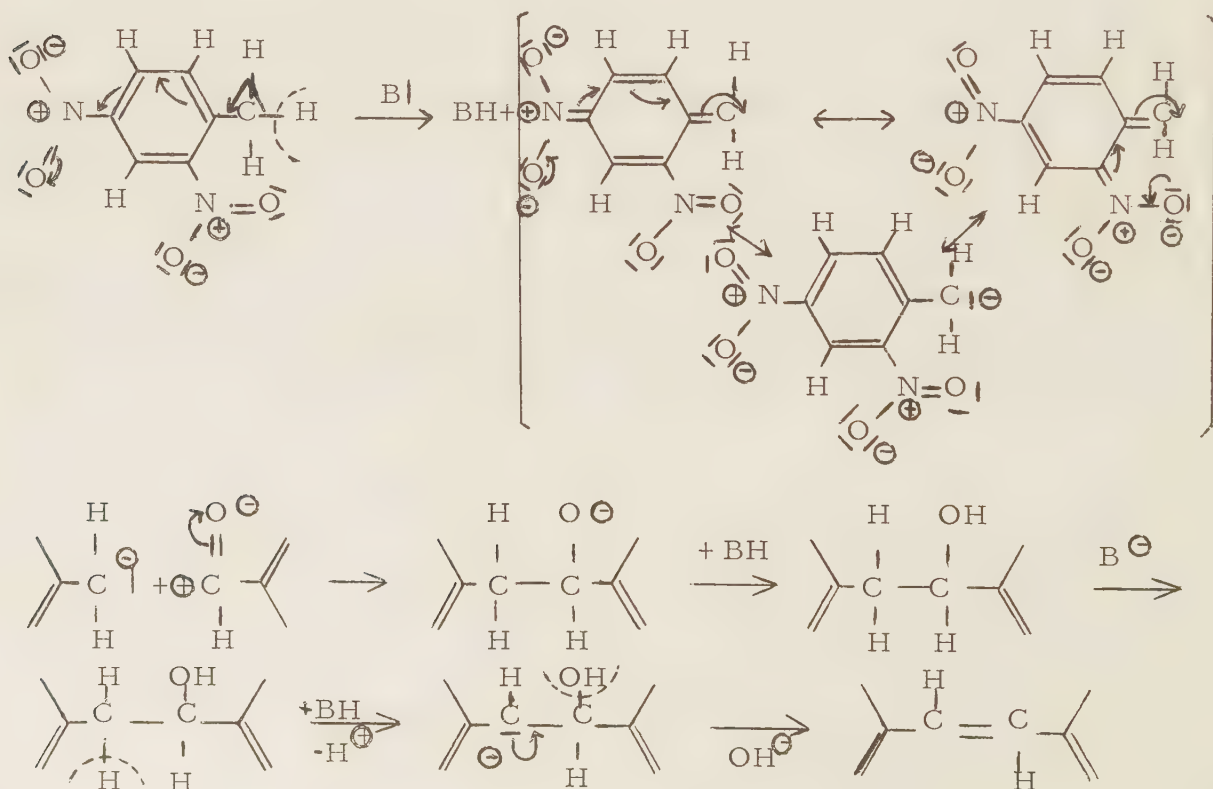
Ces résultats montrent l'influence favorable des bases tertiaires sur le rendement de la réaction. S'il est certain que le rendement avec la pyridine est le plus élevé, on ne peut conclure avec certitude à la supériorité de ce solvant sur les autres amines tertiaires, ni à l'influence favorable de sa structure hétérocyclique semblable à la structure du catalyseur de la réaction (pipéridine), comme l'indiquait PASTAK (2), puisqu'avec l' $\alpha$ -pico-line, on obtient alors un rendement inférieur.

## MECANISME DE LA REACTION

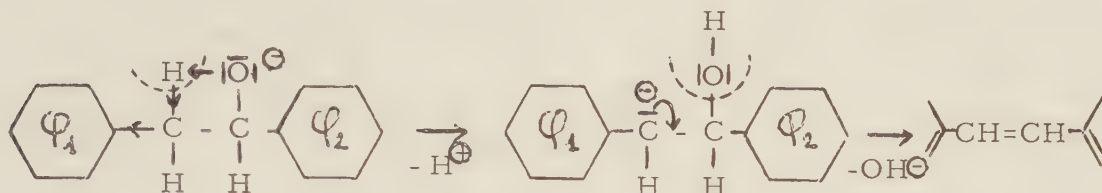
Si on considère la structure électronique de la molécule isolée de dinitro-2,4 toluène, on constate que la densité électronique autour des atomes d'hydrogène du groupement méthyle est faible. Ceci est dû aux effets inducto-mères négatifs  $-I_s$  du noyau benzénique et surtout des groupements nitro en ortho et en para et à l'effet de champ du groupement nitro en ortho du groupement méthyle qui déplacent le doublet électronique de la liaison C-H vers le carbone.



Dès l'approche d'une base, les effets électromères  $-E$  dus aux groupements  $\text{NO}_2$  déplacent davantage le doublet électronique vers le carbone ; il y a alors départ d'un ion  $\text{H}^+$  et formation d'un carbanion stabilisé par résonance, lequel réagira avec les aldéhydes aromatiques juxtanucléaires au niveau du carbone du groupement fonctionnel pour former un alcool secondaire. Il y aura ensuite déshydratation et formation de stilbène.



Toutefois, à notre connaissance, aucun auteur n'a pu isoler l'alcool secondaire intermédiaire. Nous pouvons penser, soit que la vitesse de réaction de la déshydratation est supérieure à celle de la condensation, la pipéridine étant le catalyseur commun à ces deux réactions, soit que l'on ne passe pas par le stade intermédiaire de l'alcool secondaire, mais de l'anion alcoolate



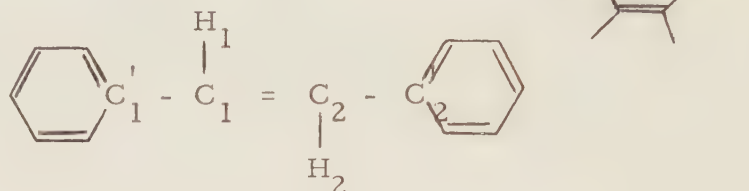
L'atome d'H en  $\alpha$  de  $O^{\ominus}$  est fortement labilisé par les effets électromères des substituants du noyau  $\varphi_1$  ( $NO_2$  et  $CN$ ).

#### Séréospecificité de la réaction.

Les spectres infra-rouges des stilbènes synthétisés à l'aide de cette réaction possèdent tous la bande caractéristique de l'enchaînement  $CH=CH$  trans vers  $960 - 970\text{ cm}^{-1}$ , due à la vibration de déformation dans l'espace du groupement  $C-H$  de cet enchaînement. Nous pouvons affirmer d'autre part, que nous n'avons pas obtenu de mélanges d'isomères, car les produits obtenus de diverses façons, dans des conditions expérimentales différentes, puis recristallisés, ont des points de fusion identiques et présentent des spectres I. R. superposables.

Cependant, nous ne pouvons affirmer à priori que la réaction ne produit pas (en partie ou en totalité) de stilbène cis qui s'isomériserait ultérieurement en stilbène trans, soit au cours de la réaction, étant donné la température relativement élevée du milieu réactionnel ( $120^\circ$ ), soit au cours de la recristallisation. A l'appui de cette hypothèse, nous pouvons citer les résultats de HARGREAVES et MCGOOKIN (8) qui ont obtenu (sans preuves d'ailleurs), un stilbène cis (le dinitro-2',4' hydroxy-4' stilbène) en opérant en milieu benzénique, c'est-à-dire vers  $85^\circ C$ , et qui l'ont isomérisé ensuite en stilbène trans en le chauffant dans l'acide acétique (vers  $120^\circ C$ ) pendant 15 minutes. Or, nous avons recristallisé la majorité des stilbènes obtenus dans ce solvant.

Du point de vue de la thermodynamique et de la résonance, la forme trans des stilbènes est, de beaucoup, la plus stable. En effet, le cis-stilbène n'est pas plan et il ne peut y avoir résonance. Le chevauchement des deux atomes d'hydrogène situés en ortho et du même côté de la double liaison interdit la coplanéité. De plus, dans le cas des stilbènes ortho-substitués, la non-coplanéité est encore plus nette

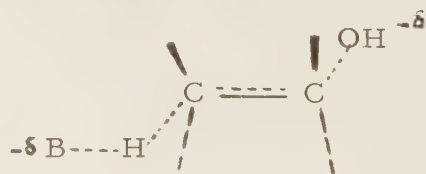


Des auteurs (12) ont montré récemment que dans le cas de stilbènes para, para'-substitués, il y avait une légère rotation de 3° autour de la double liaison C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, et rotation de 42° du noyau phényle autour de la liaison C<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>'. En l'absence de résonance, la stabilité du cis-stilbène est fortement diminuée. Il est donc probable que, lors de la réaction, le cis-stilbène, s'il se forme, se transformera facilement en trans-stilbène, forme thermodynamiquement la plus stable.

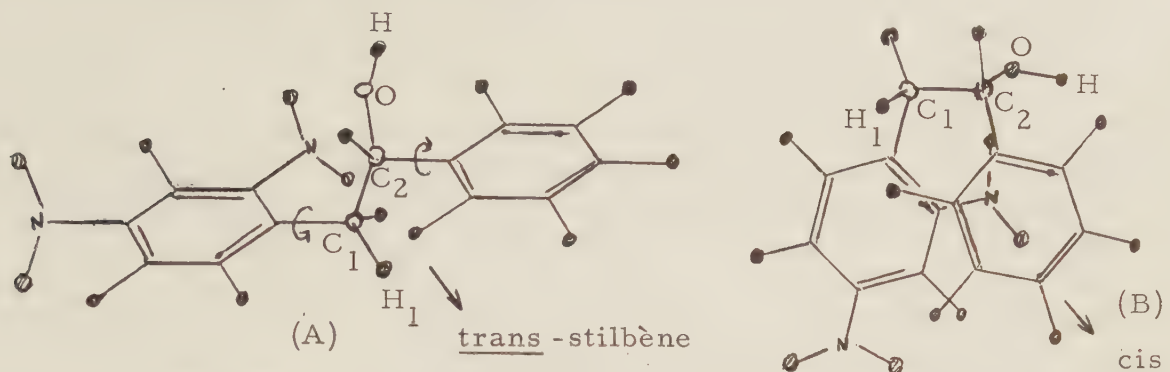
Considérons la réaction au niveau de l'alcool secondaire qui peut se former intermédiairement. Si nous examinons les formules stériques possibles de cet alcool intermédiaire, nous voyons que, suivant le mécanisme considéré, nous pouvons avoir deux possibilités stériques de déshydratation :

#### 1° - Déshydratation basique

L'attaque de la base se fera sur l'atome d'hydrogène le plus éloigné du groupement OH. En effet, il se forme intermédiairement un état transitoire dans lequel la molécule possède deux charges  $-\delta$  de même signe sur la base et l'hydroxyle, lesquelles auront tendance à s'éloigner l'une de l'autre. Cet éloignement sera maximal quand les liaisons C-H, C-C, C-OH, seront dans le même plan :



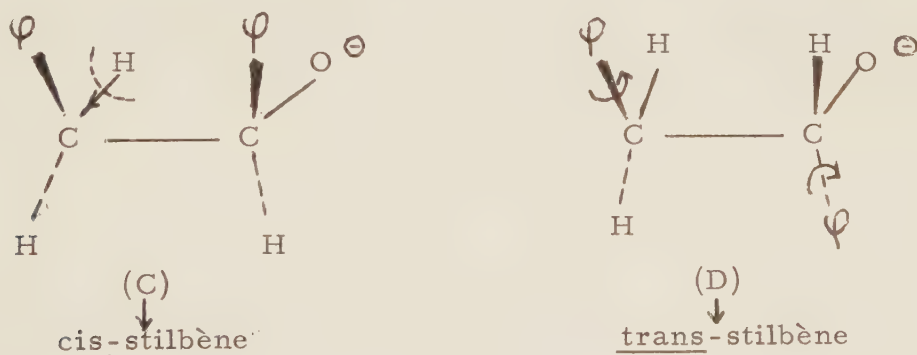
Or, cette coplanéité sera réalisée de deux manières différentes :



Si nous examinons les modèles moléculaires éclatés, nous voyons que la liberté de rotation des noyaux benzéniques est réalisée uniquement quand les noyaux sont opposés, c'est-à-dire dans la formule (A). Dans la formule (B), les deux noyaux benzéniques ne peuvent tourner librement. La forme stable de cet alcool serait donc la forme (A) qui, par déshydratation, produirait le trans-stilbène.

## 2° - Déshydratation spontanée.

L'attaque de l'atome d'hydrogène par les électrons de l'atome d'oxygène de l'alcoolate se fera quand les atomes d'hydrogène et d'oxygène seront les plus rapprochés. Ceci se produira lorsque les liaisons C-H, C-C, C-O<sup>⊖</sup> seront dans le même plan. On a, comme précédemment, deux possibilités stériques de coplanéité :



De même, ici, la formule stérique la plus stable sera celle dans laquelle les deux noyaux benzéniques pourront tourner librement. Ceci sera réalisé dans la formule (D) qui produira un trans-stilbène par déshydratation.

En conclusion de cette étude stérique de la déshydratation, nous pouvons admettre que, quels que soient les mécanismes invoqués, la forme la plus stable des alcools secondaires intermédiaires fournit toujours la forme trans du stilbène.

Toutes ces considérations sont uniquement théoriques, et nous n'avons pu étayer ces hypothèses par des données expérimentales. La synthèse des alcools intermédiaires n'a jamais été réalisée à notre connaissance. D'ailleurs, leur stabilité semble très faible du point de vue théorique, en raison de la présence, sur le noyau benzénique, de groupements  $\text{NO}_2$  et  $\text{CN}$ , dont l'électronégativité favorise considérablement la déshydratation, en labilisant la liaison C-H en  $\alpha$  de ce noyau.

## PARTIE EXPERIMENTALE.

### MODE OPERATOIRE GENERAL.

Dans un ballon de 50 cm<sup>3</sup>, prolongé par un réfrigérant ascendant et chauffé au bain d'huile, on introduit 0,05 mole d'aldéhyde, 0,05 mole de toluène activé et 10 cm<sup>3</sup> de pyridine anhydre (conservée sur soude et fraîchement distillée). Par chauffage, les réactifs se dissolvent. Dès le début du reflux, on introduit par le haut du réfrigérant, 0,5 cm<sup>3</sup> de pipéridine. La couleur du mélange réactionnel passe instantanément du jaune au brun. On chauffe à doux reflux pendant une durée variant selon la réactivité des produits de 15 mn à 2 h. On refroidit ensuite la solution limpide à -5°, pendant 15 heures, en agitant de temps à autre. Le stilbène obtenu se présente sous forme de cristaux colorés. On filtre, essore, lave à l'éther anhydre et sèche sous vide à 100°C. On recristallise ensuite dans un solvant approprié, jusqu'à point de fusion constant (deux recristallisations suffisent en général).

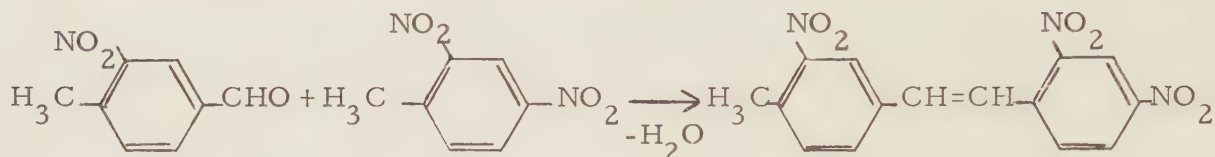
Remarque - Dans tous les résultats expérimentaux, les points de fusion ont été pris au bloc Maquenne, sauf indication contraire, et nous avons effectué la correction de colonne émergente quand cela était nécessaire.

Les rendements sont donnés à partir des produits recristallisés.

Les solubilités sont celles du produit à la température d'ébullition du solvant.

CONDENSATIONS DU DINITRO-2,4 TOLUENE AVEC LES ALDEHYDES.

1 - Aldéhyde méthyl-4 nitro-5 benzoïque



Durée de la réaction : 45 minutes

Recristallisé dans l'alcool ( $2 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ ) . Rdt = 62 %.

Méthyl-4 trinitro-2',4',5 stilbène (I) ,  $C_{15}H_{11}N_3O_6$  , M. = 329,26 .

Cristaux jaune d'or ; Pt de fusion =  $214^\circ$  (acide acétique).

Analyse  $C_{15}H_{11}N_3O_6$  : Calc. % : C 54,71 H 3,37  
Tr. : 54,60 3,40.

Spectre U.V. - (alcool à  $95^\circ G. L.$ ).

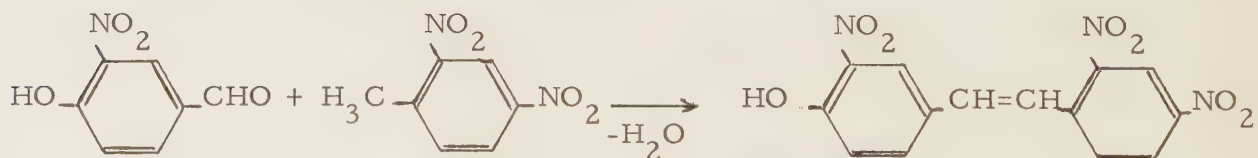
$\wedge$  max = 335 m $\mu$   $\log_{10} \epsilon$  = 4,07  
 $\wedge$  max = 507 m $\mu$   $\log_{10} \epsilon$  = 2,46

Spectre I.R. (en dispersion dans KBr) .

960  $\text{cm}^{-1}$  : CH=CH trans

1330-40 et 1510  $\text{cm}^{-1}$  : dues aux vibrations de valence de  $NO_2$ .

2 - Aldéhyde hydroxy-4 nitro-5 benzoïque



Durée de la réaction : 35 minutes.

Recristallisé dans l'acide acétique, puis dans l'alcool ( $0,2 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ ) ; Rdt = 35 %.

Hydroxy-4 trinitro-2',4',5 stilbène (II),  $C_{14}H_9N_3O_7$ , M. = 331,24.

Tablettes jaunes, Pt de fusion = 231°.

Analyse  $C_{14}H_9N_3O_7$  : Calc. % : C 50,76 H 2,74  
Tr. : 50,48 2,85.

Spectre U.V. - (alcool 95°).

$\lambda_{max} = 315 m\mu$  ;  $\log \epsilon = 4,32$   
 $\lambda_{max} = 385 m\mu$  ;  $\log \epsilon = 4,42$ .

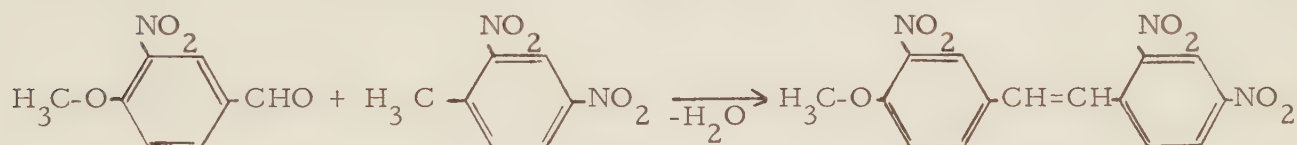
Spectre I.R. N° 1 (page 119 ), (KBr).

$962 \text{ cm}^{-1}$  : due à  $CH=CH$  trans .

$1325 - 51$  et  $1522 - 38 \text{ cm}^{-1}$  : dues à  $NO_2$ .

$1083 \text{ cm}^{-1}$  : due à l'OH phénolique.

3 - Aldéhyde méthoxy-4 nitro-5 benzoïque.



Durée de la réaction : 1 heure.

Recristallisé dans l'acide acétique. Rdt = 50 %.

Méthoxy-4 trinitro-2',4',5 Stilbène (III),  $C_{15}H_{11}N_3O_7$  ; M. = 345,26.

Cristaux jaune d'or ; pt de fusion : 225°.

Analyse  $C_{15}H_{11}N_3O_7$  : Calc. % C: 52,18 H 3,21  
Tr. : 52,27 3,31.

Spectre U.V. - (alcool à 95°).

$\lambda_{max} = 356-7 m\mu$  ;  $\log \epsilon = 4,18$   
" =  $500 m\mu$  ;  $\log \epsilon = 2,31$ .

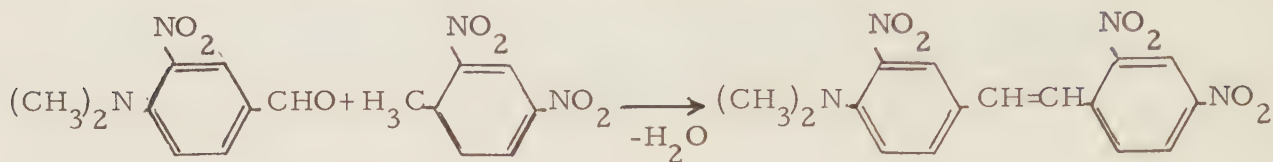
Spectre I.R. (dans KBr) -

$969 \text{ cm}^{-1}$  : due à  $CH=CH$  trans .

1505-15 et 1340-45  $\text{cm}^{-1}$  : dues à  $\text{NO}_2$ .

1010 et 1265  $\text{cm}^{-1}$  : dues à  $\text{Ar-O-CH}_3$ .

4 - Aldéhyde Diméthylamino-4 nitro-5 benzoïque.



Durée de la réaction : 15 minutes.

Recristallisé dans l'acide acétique ; Rdt = 65 %.

Diméthylamino-4 trinitro-2',4',5 Stilbène (IV),  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6$ ,

M. = 338,30.

Cristaux rouge vif, pt de fusion = 199°.

Analyse  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6$  : Calc. % : N 15,64 ; Tr. % : 15,47.

Spectre U.V. - (alcool 95°).

$\lambda_{\text{max}} = 324 \text{ m}\mu$  ;  $\log_{10} \epsilon = 4,00$   
 $= 408 \text{ m}\mu$  ;  $\log_{10} \epsilon = 4,46$ .

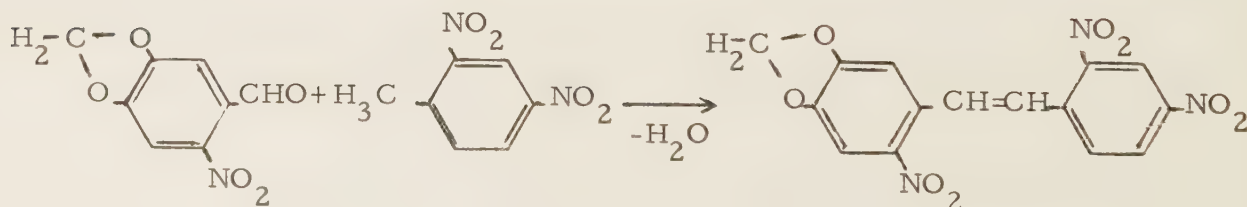
Spectre I.R. (dans KBr)

959  $\text{cm}^{-1}$  : due à  $\text{CH}=\text{CH}$  trans.

1340 et 1530  $\text{cm}^{-1}$  : dues à  $\text{NO}_2$

1195  $\text{cm}^{-1}$  : due à  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

5 - Aldéhyde méthylènedioxy-3,4 nitro-6 benzoïque



Durée de la réaction : 15 minutes.

Recristallisé dans l'acide acétique : 0,7 g/100 cm<sup>3</sup>, Rdt = 30%.

Méthylènedioxy-3,4 trinitro-2',4',6 Stilbène (V), C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, M. = 359,25.

Aiguilles jaunes. Pt de Fusion = 241°.

Par chromatographie en couche mince sur alumine G (Merck) dans le chloroforme, nous n'avons obtenu qu'une seule tache : R<sub>f</sub> = 0,79.

Analyse C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub> : Calc. % : C 50,15 H 2,53 N 11,70  
Tr. : 49,92 2,46 11,86.

Spectre I. R. (en dispersion dans KBr).

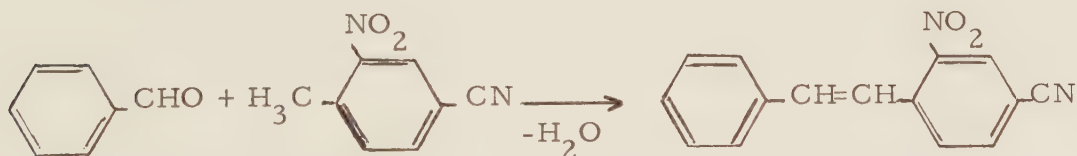
971 cm<sup>-1</sup> : due à CH=CH trans.

1500-35 et 1320-60 cm<sup>-1</sup> : dues aux NO<sub>2</sub> diversement activés.

1260 et 1030 cm<sup>-1</sup> : dues au groupement méthylènedioxy.

## CONDENSATIONS DU CYANO-4 NITRO-6 TOLUENE AVEC LES ALDEHYDES.

### 1 - Aldéhyde benzoïque



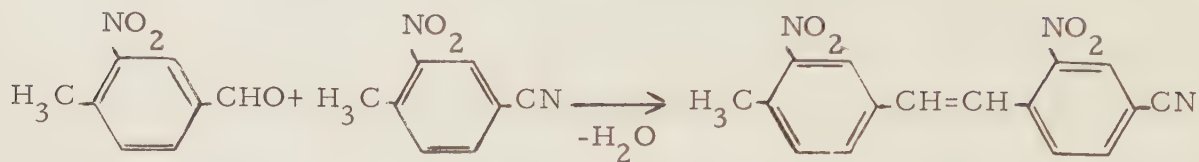
Durée de la réaction : 2 heures.

Recristallisé dans l'alcool 95°G.L. (2 g/100 cm<sup>3</sup>) ; Rdt = 73 %.

Cyano-4 nitro-6 Stilbène (VI), C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ; M. = 250,25.

Cristaux jaune clair ; Pt de fusion = 177°. ULMANN et GSCHWIND (6) indiquent : F = 176° ; ils ont effectué cette réaction en milieu fondu à 160° pendant 1 heure et n'indiquent pas le rendement.

2 - Aldéhyde méthyl-4 nitro-5 benzoïque.



Durée de la réaction : 100 minutes.

Recristallisé dans l'acide acétique (3 g/100 cm<sup>3</sup>); Rdt = 37 %.

Méthyl-4 cyano-4' dinitro-5, 6' stilbène (VII),  $C_{16}H_{11}N_3O_4$ , M. 309,27.

Cristaux jaunes,  $F = 268-9^{\circ}$ .

|                                          |   |       |   |       |
|------------------------------------------|---|-------|---|-------|
| Analyse $C_{16}H_{11}N_3O_4$ : Calc. % : | C | 62,13 | H | 3,59  |
| Tr. :                                    |   | 61,93 |   | 3,80. |

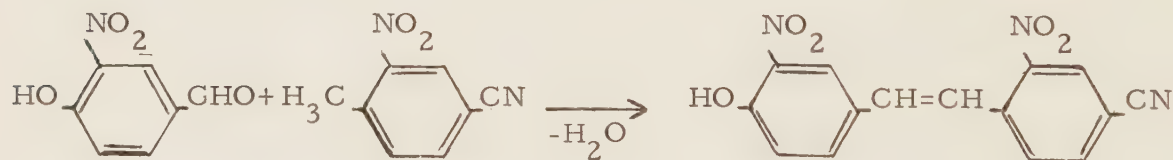
Spectre I. R. (dans KBr) -

2230  $\text{cm}^{-1}$  : bande étroite due à la vibration de valence de  $\text{C}\equiv\text{N}$ .

1530 et 1350  $\text{cm}^{-1}$  : bandes dues à C-NO<sub>2</sub> (vibrations de valence).

970  $\text{cm}^{-1}$  : bande due à la vibration de déformation dans l'espace de CH dans la liaison  $\text{CH}=\text{CH}$ , trans.

3 - Aldéhyde hydroxy-4 nitro-5 benzoïque.



Durée de la réaction : 45 minutes.

Recristallisé difficilement dans l'acide acétique (1 g/100 cm<sup>3</sup>).  
Rdt = 20 %.

Hydroxy-4 cyano-4' dinitro-5, 6' stilbène (VIII),  $C_{15}H_9N_3O_5$ , M. = 311,27.

Tablettes jaune vif, F = 303-5°.

|                                       |         |        |         |
|---------------------------------------|---------|--------|---------|
| Analyse $C_{15}H_9N_3O_5$ : Calc. % : | C 57,88 | H 2,91 | N 13,50 |
| Tr. :                                 | 57,00   | 2,89   | 13,85.  |

Nous n'avons pu obtenir que cette analyse médiocre en raison des difficultés de recristallisation.

Spectre I. R. (en dispersion dans KBr) - N° 2 (page 119).

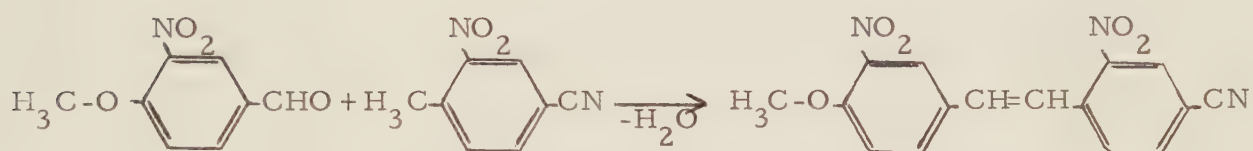
964  $\text{cm}^{-1}$  : due à  $\text{CH}=\text{CH}$  trans.

1325-50 et 1525-40  $\text{cm}^{-1}$  : dues aux vibrations de valence de  $\text{Ar-NO}_2$ .

2232  $\text{cm}^{-1}$  : due à  $\text{C}\equiv\text{N}$ .

1180  $\text{cm}^{-1}$  : due à l'OH phénolique.

4 - Méthoxy-4 nitro-5 benzaldéhyde.



Durée de la réaction : 65 minutes.

Recristallisé dans la pyridine et l'acide acétique. Rdt = 32 %.

Méthoxy-4 cyano-4' dinitro-5, 6' stilbène (IX),  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5$ , M. = 315,27.

Cristaux jaune clair ; F = 286-8°.

|                                                            |           |   |       |   |      |   |        |
|------------------------------------------------------------|-----------|---|-------|---|------|---|--------|
| Analyse $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5$ : | Calc. % : | C | 59,08 | H | 3,41 | N | 12,92  |
|                                                            | Tr.       |   | 58,70 |   | 3,52 |   | 12,73. |

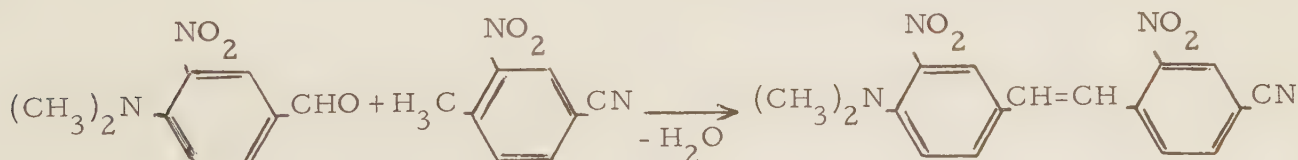
Spectre I. R. (en dispersion dans KBr).

963  $\text{cm}^{-1}$  : due à  $\text{CH}=\text{CH}$  trans.

1345 et 1520  $\text{cm}^{-1}$  : dues à  $\text{NO}_2$ .

1280 et 1010  $\text{cm}^{-1}$  : dues aux groupements  $\text{Ar-O-CH}_3$ .

5 - Diméthylamino-4 nitro-5 benzaldéhyde.



Durée de la réaction : 1 heure.

Recristallisé dans l'acide acétique ; Rdt = 30 %.

Diméthylamino-4 cyano-4' dinitro-5, 6' stilbène (X),  $C_{17}H_{14}N_4O_4$ ,  
M = 338,31.

Aiguilles rouge vif ; F = 215°.

Analyse  $C_{17}H_{14}N_4O_4$  : Calc. % : C 60,35    H 4,17    N 16,56  
Tr.                    :    60,45            4,43            16,59.

Spectre I.R. (dans KBr).

966  $cm^{-1}$  : due à CH=CH trans.

1355 et 1530  $cm^{-1}$  : dues à NO<sub>2</sub>.

1197 et 957  $cm^{-1}$  : dues à C-N(Me)<sub>2</sub>.

---

Remarque -

Nous avons essayé en vain de condenser, dans les mêmes conditions, les aldéhydes aromatiques juxtanucléaires sur des composés présentant des groupements méthyle. activés par des substitutions électro-négatives. Ainsi les :

- Dinitro-2,4 mésitylène ; BORSCHÉ (13) n'a pas pu réaliser cette condensation en milieu fondu. On retrouve les produits de départ.

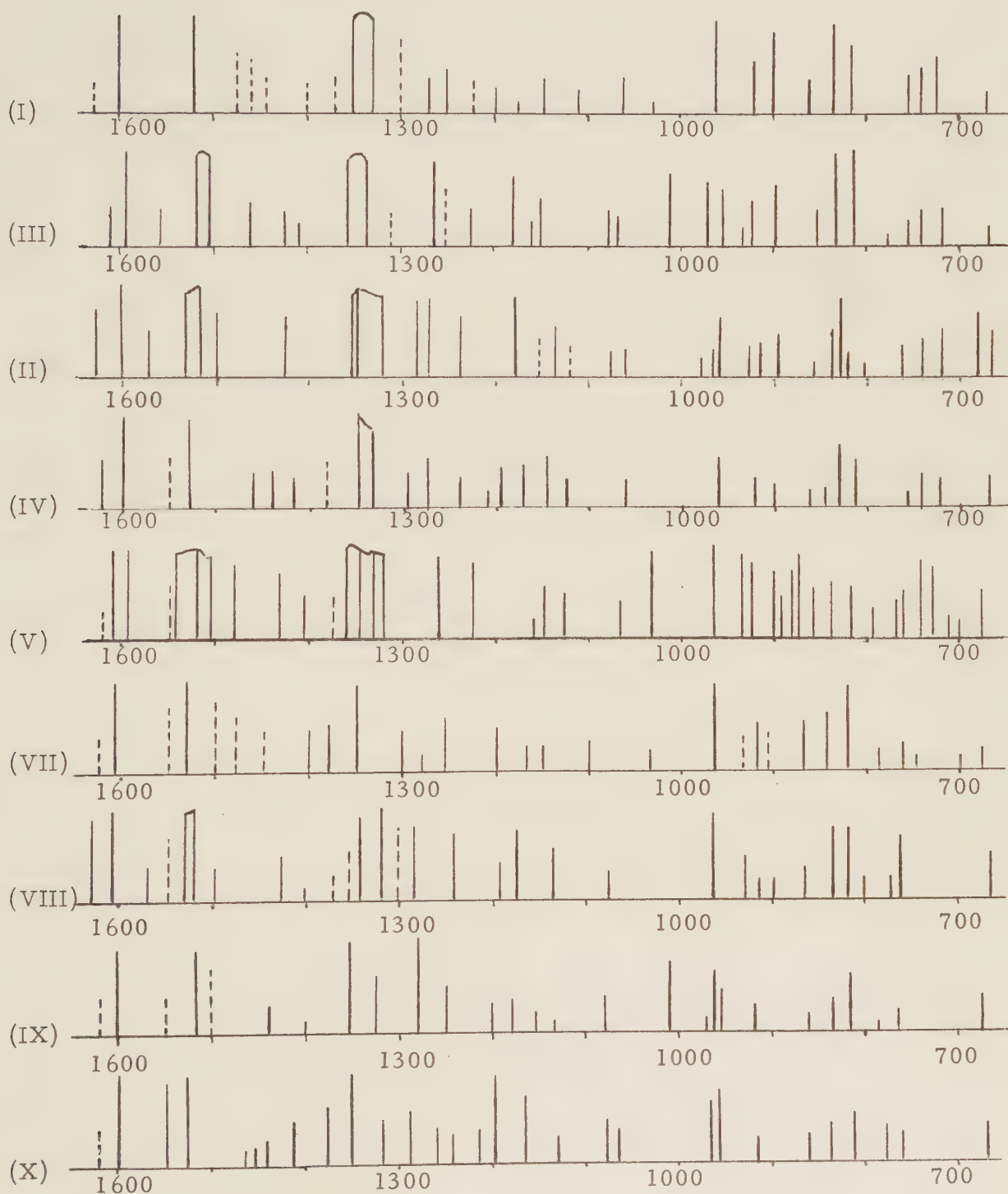
- Musc-Xylène (diméthyl-1,3 tertibutyl-5 trinitro-2,4,6 xylène ; LEFEVRE (68) n'a pu réaliser cette condensation en milieu fondu et il admet que cette réaction est impossible quand toutes les positions du noyau benzénique sont occupées.

De même, la condensation du dinitro-2,4 toluène sur les cétones aromatiques juxtanucléaires comme l'acétophénone et la propiophénone a été tentée sans succès. Enfin, l'Isatine qui possède un groupement carbonyle très actif n'a pu être condensée le dinitro-2,4 toluène. Nous avons retrouvé à la fin de l'opération les réactifs de départ.

SPECTRES INFRA-ROUGES DES DINITRO-2,4 et CYANO-4 NITRO-6

STILBENES SUBSTITUES.

(Région 1650 - 650  $\text{cm}^{-1}$ )



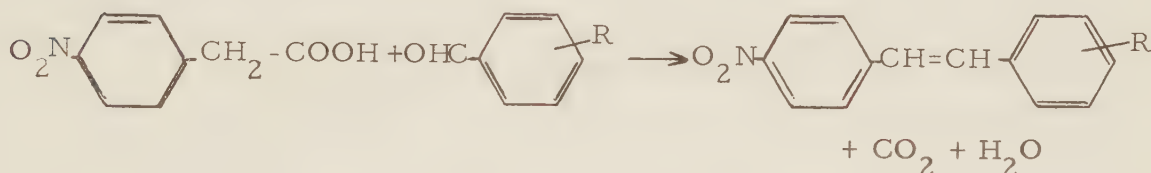
(----) épaulement.



## II - ACTION DE L'ACIDE PARANITROPHENYLACETIQUE SUR LES ALDEHYDES AROMATIQUES.

### PARTIE THEORIQUE.

Le nitro-4 toluène réagit très mal avec les aldéhydes aromatiques (19) (22) juxtanucléaires et les faibles rendements, ainsi que la durée des réactions, nous ont fait préférer la condensation de l'acide paranitrophénylacétique sur ces aldéhydes, catalysée par la pipéridine. Il se produit un départ d'eau et d'anhydride carbonique. Les rendements, sans être remarquables, sont intéressants.



C'est à PFEIFFER et SERGIEWSKAJA (15) que revient le mérite d'avoir découvert cette réaction en condensant l'acide paranitrophénylacétique sur le benzaldéhyde à 150°, pendant 2 heures, en présence de pipéridine. Depuis, cette synthèse du paranitrostilbène a été étendue à la préparation de nombreux autres stilbènes paranitrés. (3) (12) (16) (17) (18) (19) (20) (21) (22).

Si l'acide phénylacétique ne réagit pas dans ces conditions sur le benzaldéhyde, les acides phénylacétiques présentant en para ou à défaut en ortho, des substituants électronégatifs comme CN, (23) peuvent réagir dans ces conditions sur les aldéhydes aromatiques (12).

L'acide dinitro-2,4 phénylacétique réagit très activement sur ces aldéhydes (24), mais il semble plutôt que l'on ait décomposition de

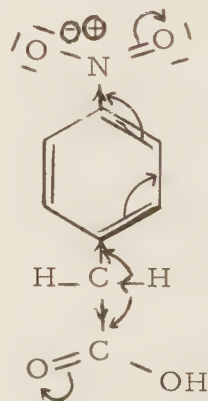
l'acide en dinitro-2,4 toluène, lequel réagit à la manière habituelle sur ces aldéhydes. En effet, chauffé à 55°, l'acide dinitro-2,4 phénylacétique se décompose en dinitro-2,4 toluène et en anhydride carbonique.

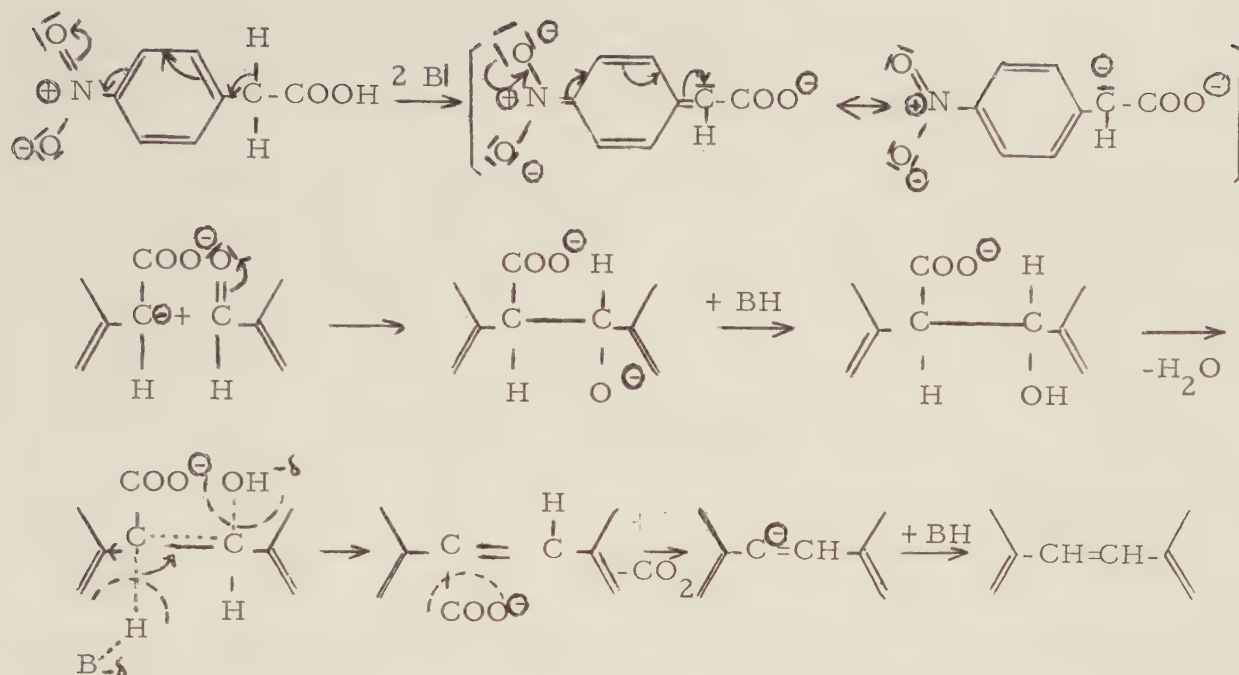
Certains auteurs ont pu isoler, au cours de cette réaction des produits intermédiaires. HARRISON et WOOD (17), en condensant l'acide paranitrophénylacétique sur le nitro-3 benzaldéhyde, ont obtenu, outre le dinitro-3,4' stilbène, un peu de  $\alpha$ (nitro-3 phényl)  $\beta$ (nitro-4 phényl)-éthanol, du nitro-4 toluène provenant de la dégradation thermique de l'acide paranitrophénylacétique, et les sels de pipéridine des acides  $\alpha$ (nitro-4 phényl) nitro-3 cinnamiques trans et cis. Cet alcool et ces acides se transforment en stilbène par chauffage avec la pipéridine. Plus récemment, JAMBOTKAR et KETCHAM (25) ont isolé, en condensant l'acide paranitrophénylacétique sur le benzaldéhyde, outre le nitrostilbène attendu, les acides  $\alpha$ -(nitro-4 phényl)cinnamiques cis et trans.

### MECANISME DE LA REACTION.

Les atomes d'hydrogène en  $\alpha$  du noyau benzénique et du groupement acide ont une faible densité électronique par suite du déplacement du doublet de la liaison C-H vers le carbone. Ce déplacement est dû aux effets inductomères - I<sub>s</sub> du groupement nitro, du

noyau benzénique et du groupement COOH. Dès l'approche d'une base, les effets électromères de ces trois fonctions attirent encore plus fortement le doublet électronique vers le carbone ; un proton est alors libéré et il se forme un carbanion stabilisé par résonance. Une de ces formes mésomères réagit avec le carbone du groupement fonctionnel des aldéhydes aromatiques juxta-nucléaires pour former un acide hydroxy-3 phényl-2 (nitro-4 phényl)-3 propionique, lequel se déshydrate en acide  $\alpha$  (nitro-4 phényl)-cinnamique qui, par décarboxylation donnera le nitro-4 stilbène attendu.

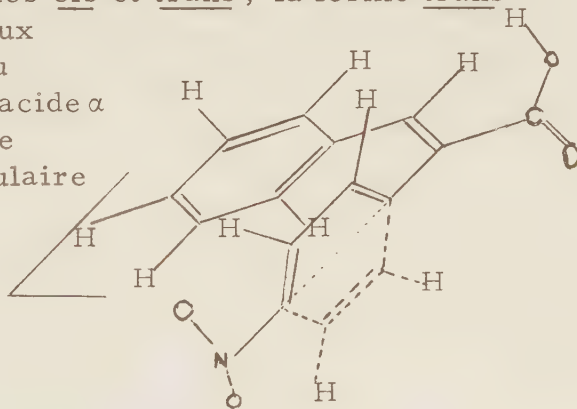




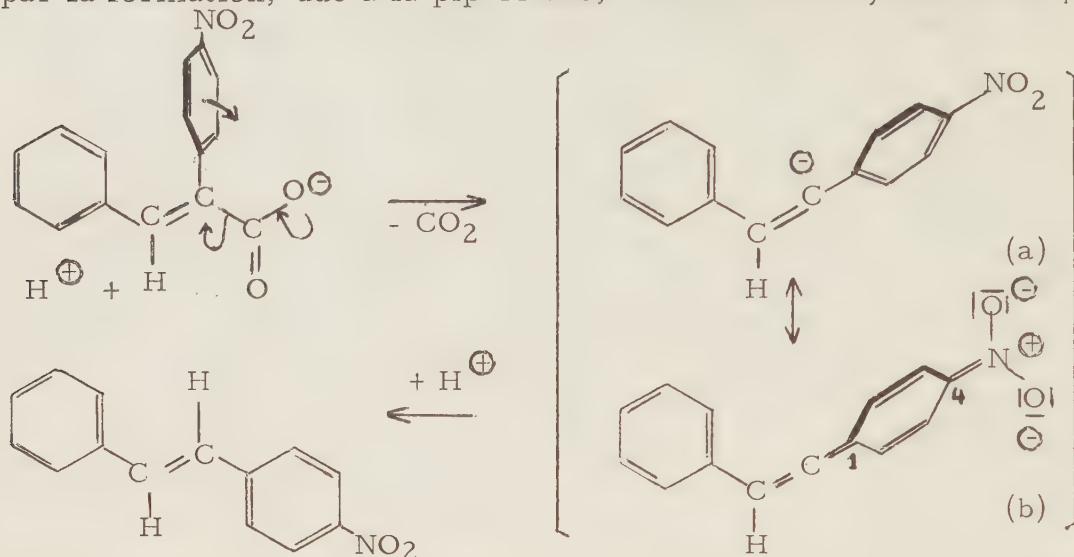
### Séréospécificité de la réaction.

En fait, le mécanisme n'est pas si simple car il se forme, comme produit intermédiaire, un mélange d'acides  $\alpha$ -(nitro-4 phényl) cinnamique cis et trans. Dans la réaction analogue de PERKIN, où le catalyseur est une amine, le produit intermédiaire normal est l'acide trans-cinnamique qui, par décarboxylation, donne le cis-stilbène. Au contraire, dans cette réaction, on obtient un mélange d'acides cinnamiques cis et trans qui, par décarboxylation, produit uniquement du trans-stilbène. RUGGLI et LANG (26) ont essayé en vain d'isoler un cis-stilbène avec cette réaction.

JAMBOTKAR et KETCHAM (25) ont montré que la décarboxylation de l'acide  $\alpha$ -(nitro-4 phényl)cinnamique se faisait directement et uniquement à partir de la forme trans. Or, l'acide trans possède les deux groupements phényle en position cis. ZIMMERMAN et AHRAMJIAN (27) ont montré que des acides phénylcinnamiques cis et trans, la forme trans était la plus stable et que l'un des noyaux phényle était perpendiculaire au plan du reste de la molécule. Dans le cas de l'acide  $\alpha$ -(nitro-4 phényl) cinnamique trans, c'est le noyau portant le  $\text{NO}_2$  qui est perpendiculaire au plan du reste de la molécule.



La décarboxylation de l'acide trans en stilbène trans commence par la formation, due à la pipéridine, de l'ion carboxylate. Il se produit



la décarboxylation et la formation du carbanion "a" qui est stabilisé par résonance avec le système allénique "b". En effet, la résonance est possible car le groupe phényle étant perpendiculaire au plan de la molécule, la liaison  $C=C$  et les atomes de carbone 1 et 4 du noyau sont alignés (28). La perte de  $CO_2$  fait décrire une rotation de  $60^\circ$  seulement dans la direction selon laquelle  $CO_2$  a été éliminé. Puis, l'intermédiaire "b" accepte un proton pour donner le trans-stilbène.

En reprenant l'étude de la réaction sur l'acide  $\alpha$ -phényl nitro-4 cinnamique, les auteurs n'ont pu réaliser la décarboxylation en présence de pipéridine, ce qui montre l'influence stabilisatrice du groupement  $NO_2$  dans la formule "b".

Enfin, l'acide  $\alpha$  (nitro-4 phényl) cinnamique cis isolé lors des expériences, s'isomérise au fur et à mesure en acide trans avant de se décarboxyler.

Tous les produits que nous avons obtenus en utilisant cette réaction sont des stilbènes trans. Leurs spectres infra-rouges présentent tous à  $960-970\text{ cm}^{-1}$  une forte bande due à la vibration de déformation dans l'espace de la liaison  $C-H$  dans l'enchaînement  $CH=CH$  trans.

## PARTIE EXPERIMENTALE.

A notre connaissance, toutes les condensations de l'acide paranitrophénylacétique sur les aldéhydes aromatiques juxtanucléaires, ont été réalisées en milieu fondu, entre 130 et 160°, avec une durée de réaction variant de 2 à 16 heures.

Par analogie avec la réaction précédente et la modification de DOEBNER sur la réaction de condensation des aldéhydes sur l'acide malonique, nous avons réalisé cette condensation en solution dans la pyridine anhydre.

Les avantages ont été les suivants :

- La température, constante (120°) et relativement basse, évite la formation de goudrons et la décomposition de l'acide paranitrophénylacétique en nitro-4 toluène moins réactif ;

- Le dégagement gazeux est régulier et, quand il cesse, on peut conclure à la fin de la réaction ;

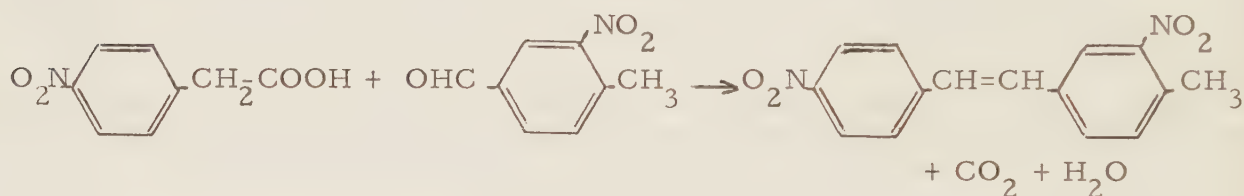
- Le temps de réaction est diminué parfois considérablement ;

- Nous avons obtenu des produits bruts cristallisés dans le milieu réactionnel. Une ou deux recrystallisations sont alors suffisantes pour obtenir un produit très pur, avec un bon rendement.

## MODE OPERATOIRE GENERAL.

Dans un ballon de 50 cm<sup>3</sup> à un col, surmonté d'un réfrigérant ascendant terminé par un compte-bulle, on introduit 0,05 mole d'acide paranitrophénylacétique recristallisé et 0,05 molécule-gramme d'aldéhyde. On ajoute 10 cm<sup>3</sup> de pyridine anhydre. On chauffe à 100° au bain d'huile et on introduit par le haut du réfrigérant 0,7 g (15 gouttes) de pipéridine. A ce moment, il se produit un brunissement de la solution, et le gaz carbonique commence à se dégager. On chauffe ensuite à doux reflux jusqu'à la fin du dégagement gazeux. On refroidit ensuite la solution limpide à -5° pendant 15 heures. Le stilbène cristallise alors et on le filtre. On l'essore à fond, le lave avec de l'éther anhydre et le sèche. On recristallise ensuite dans un solvant approprié.

### 1 - Aldéhyde méthyl-4 nitro-5 benzoïque



Durée de la réaction : 75 minutes.

Recristallisé dans l'alcool (2 g/100 cm<sup>3</sup>) ; Rdt = 25 %.

Méthyl-4 dinitro-4',5 stilbène (XI), C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, M. = 284,26.

Aiguilles jaune vif, F = 207°.

Analyse C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Calc. % : C 63,38    H 4,26  
Tr. :                    : 63,48            4,32.

Spectre U.V. - (Alcool 95°G.L.).

$\lambda_{\text{max}} = 245 \text{ m}\mu$  ;  $\log_{10} \epsilon = 4,03$

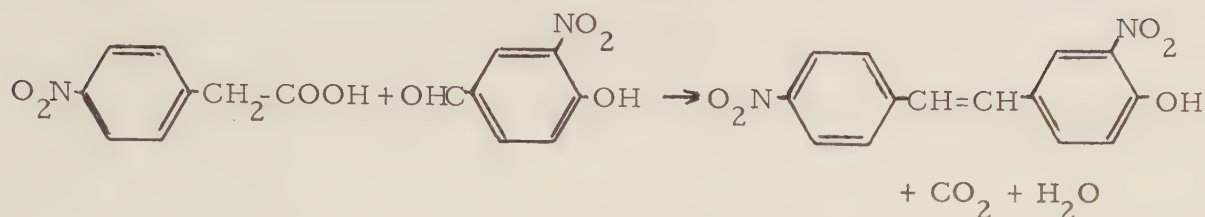
$\lambda_{\text{max}} = 338 \text{ m}\mu$  ;  $\log_{10} \epsilon = 4,16$ .

Spectre I.R. (en dispersion dans KBr)

1505 et 1330 cm<sup>-1</sup> : vibrations de valence de Ar-NO<sub>2</sub>.

970 cm<sup>-1</sup> : vibration de déformation dans l'espace de C-H dans l'enchaînement CH=CH trans.

2 - Aldéhyde hydroxy-4 nitro-5 benzoïque



Durée de la réaction : 40 minutes.

Recristallisé dans l'acide acétique (3 g/100 cm<sup>3</sup>) et l'alcool 95°G. L. (0,2 g/100 cm<sup>3</sup>) ; Rdt = 50 %.

Hydroxy-4 dinitro-4',5 stilbène (XII), C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, M. = 286,24.

Cristaux jaune d'or ; F = 220 °.

Analyse C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Calc. % : C 58,74 H 3,52  
Tr. : 58,52 3,69.

Spectre U. V. (alcool 95°G. L.)

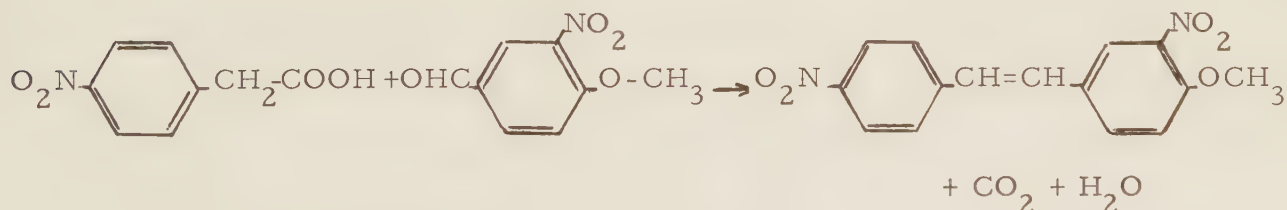
$\lambda_{\text{max}} = 272 \text{ m}\mu$  ;  $\log_{10} \epsilon = 4,05$   
 $\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ m}\mu$  ;  $\log_{10} \epsilon = 4,23$ .

Spectre I. R. (en dispersion dans KBr)

958 cm<sup>-1</sup> : due à la vibration de déformation dans l'espace de C-H dans CH=CH trans.

1337- et 1502 cm<sup>-1</sup> : dues aux vibrations de valence de Ar-NO<sub>2</sub>.

3 - Aldéhyde méthoxy-4 nitro-5 benzoïque.



Durée de la réaction : 75 minutes.

Recristallisé dans l'alcool. Rdt = 35 %.

Méthoxy-4 dinitro-4',5 stilbène (XIII),  $C_{15}H_{12}N_2O_5$ , M. = 300,26.

Aiguilles jaune-orangé, F = 204°.

Analyse  $C_{15}H_{12}N_2O_5$  : Calc. % : C 60,00 H 4,03  
Tr. : 60,00 4,00.

Spectre U.V. (alcool à 95° G.L.)

$\lambda_{\text{max}} = 241 \text{ m}\mu$  ;  $\log_{10} \epsilon = 4,00$

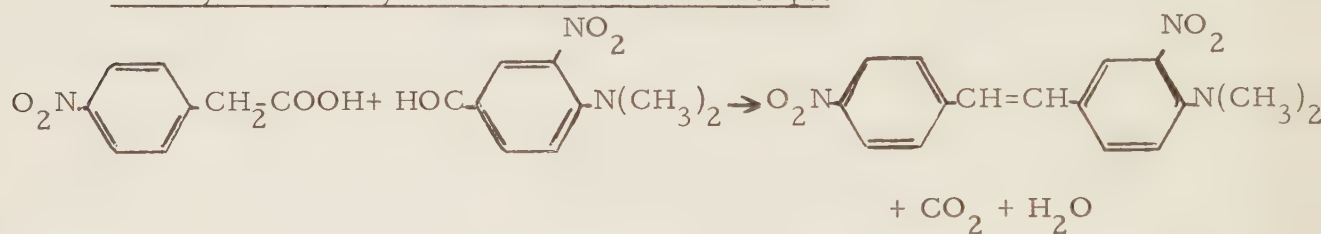
$\lambda_{\text{max}} = 356 \text{ m}\mu$  ;  $\log_{10} \epsilon = 4,31$ .

Spectre I.R. (en dispersion dans KBr) - N° 3 page 119 .

$970 \text{ cm}^{-1}$  : due à la vibration de déformation dans l'espace de CH dans CH=CH trans.

$1325 \text{ et } 1520 \text{ cm}^{-1}$  : dues aux vibrations de valence de Ar-NO<sub>2</sub>.

4 - Aldéhyde Diméthylamino-4 nitro-5 benzoïque



Durée de la réaction : 80 minutes.

Recristallisé dans l'alcool (0,2 g/100 cm<sup>3</sup>) ou l'acide acétique (3 g/100 cm<sup>3</sup>) ; Rdt = 40 %.

Diméthylamino-4 dinitro-4',5 stilbène (XIV),  $C_{16}H_{15}N_3O_4$ , M = 313,30.

Aiguilles rouge vermillon, F = 181°.

Analyse  $C_{16}H_{15}N_3O_4$  : Calc. % : N 13,41 ; Tr. % : 13,33.

Spectre U.V. - (alcool 95° G.L.)

$\lambda_{\text{max}} = 283 \text{ m}\mu$  ;  $\log_{10} \epsilon = 3,95$

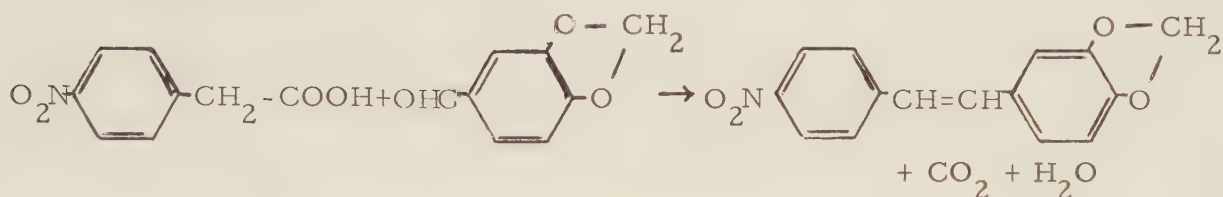
$\lambda_{\text{max}} = 402 \text{ m}\mu$  ;  $\log_{10} \epsilon = 4,36$ .

Spectre I. R. - (en dispersion dans KBr)

965  $\text{cm}^{-1}$  : due à la vibration de déformation dans l'espace de CH dans  $\text{CH}=\text{CH}$  trans.

1340 et 1505  $\text{cm}^{-1}$  : dues aux vibrations de valence  $\text{Ar}-\text{NO}_2$ .

5 - Pipéronal.



Durée de la réaction : 30 minutes.

Recristallisé dans l'acide acétique (4 g/100  $\text{cm}^3$ ); Rdt = 60 %.

Méthylènedioxy-3,4 nitro-4' stilbène (XV),  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ , M. = 269,25.

Cristaux jaune-orangé ; F = 193-4°.

Analyse  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_4$  : Calc. % : C 66,91 H 4,12  
Tr. : 66,72 4,11.

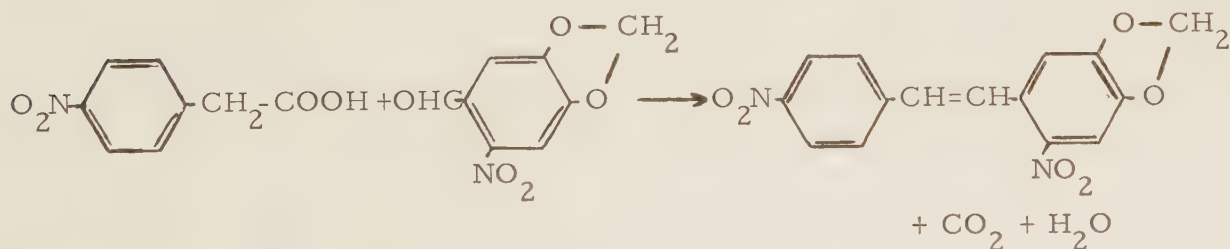
Spectre I. R. - (en dispersion dans KBr)

957  $\text{cm}^{-1}$  : due à  $\text{CH}=\text{CH}$  trans.

1333 et 1505  $\text{cm}^{-1}$  dues à  $\text{Ar}-\text{NO}_2$ .

1258 et 1036  $\text{cm}^{-1}$  : dues au groupement méthylènedioxy.

6 - Nitro-6 pipéronal.



Durée de la réaction : 10 minutes.

Recristallisé dans l'acide acétique ( $2 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ ) ; Rdt = 12 %.

Méthylènedioxy-3,4 dinitro-4',6 stilbène (XVI),  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$ , M. = 314,25.

Cristaux jaunes, F =  $264-6^\circ$ .

|                                                            |           |         |        |        |
|------------------------------------------------------------|-----------|---------|--------|--------|
| Analyse $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$ : | Calc. % : | C 57,33 | H 3,21 | N 8,92 |
|                                                            | Tr. :     | 56,77   | 3,30   | 9,06.  |

Par chromatographie en couche mince sur alumine G (Merck), dans le chloroforme, on n'observe qu'une tache :  $R_f = 0,89$ .

Spectre I.R. - (en dispersion dans KBr).

$967 \text{ cm}^{-1}$  : bande due à la vibration de déformation dans l'espace de C-H dans l'enchaînement CH=CH trans.

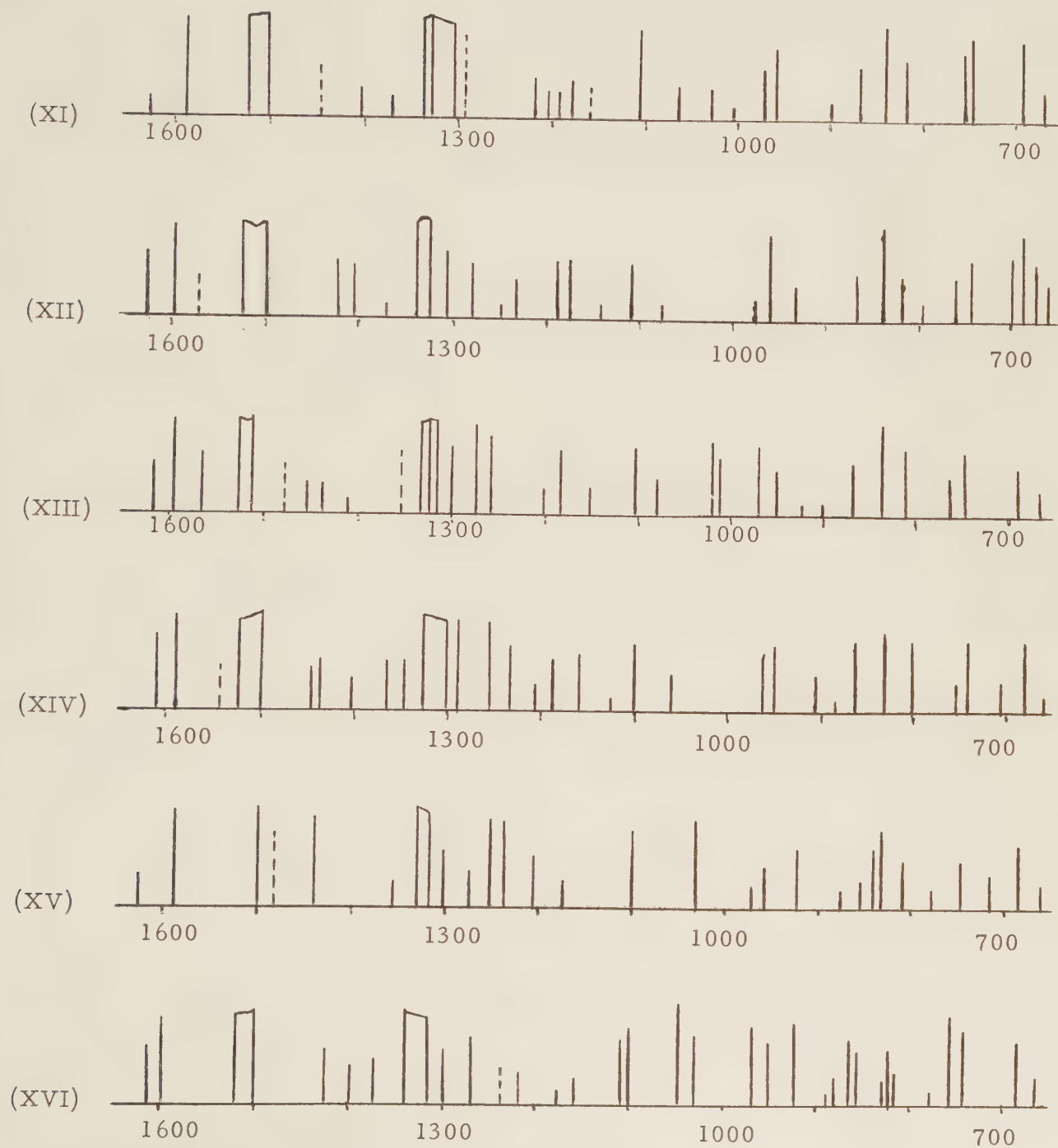
$1320-40$  et  $1500-20 \text{ cm}^{-1}$  : bandes dues aux vibrations de valence de Ar-NO<sub>2</sub>.

$1270$  et  $1050 \text{ cm}^{-1}$  : fortes bandes dues au groupement méthylènedioxy.

---

SPECTRES INFRA-ROUGES DES NITRO-4 STILBENES SUBSTITUES.

(Région  $1650-650\text{ cm}^{-1}$ )

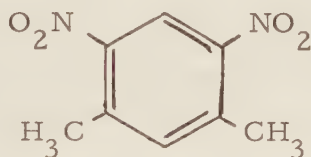




### III - ACTION DU DINITRO-4, 6 META-XYLENE SUR LES ALDEHYDES AROMATIQUES.

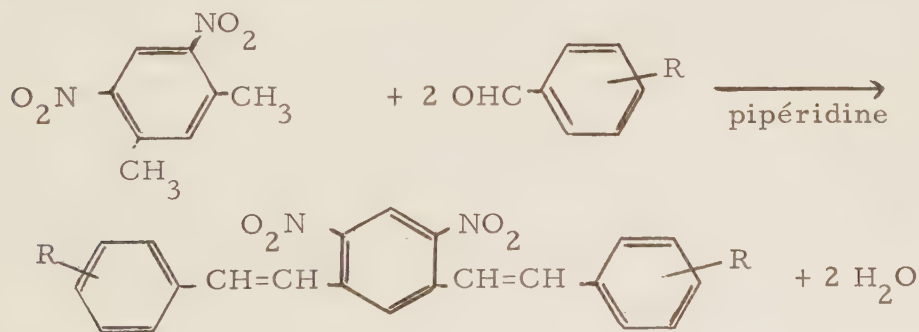
#### PARTIE THEORIQUE .

Le dinitro-4, 6 m-xylène possède deux groupements méthyle activés par deux groupements nitro qui sont en ortho et en para de chaque groupement méthyle :

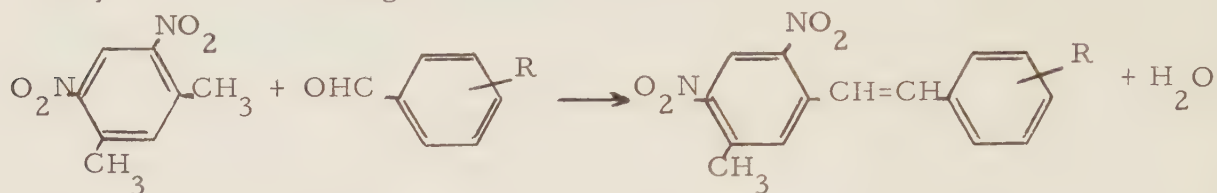


Il pourra donc, en présence de pipéridine, se condenser avec deux molécules d'aldéhyde aromatique juxtanucléaire pour donner ainsi des distyryl-1,3 dinitro-4, 6 benzènes.

Cette réaction a été mise au point par BORSCHE (13), RUGGLI, ZIMMERMANN et THOUVAY (14), et par RUGGLI et SCHMID (4), en opérant à 140-160° pendant plusieurs heures.



Les deux premiers auteurs ont signalé avoir obtenu, outre le produit de dicondensation, le méthyl-3 dinitro-4, 6 stilbène en condensant le benzaldéhyde sur le dinitro-4, 6 métaxylène. Un seul groupement méthyle avait donc réagi :



Nous avons cherché à obtenir la monocondensation du dinitro-4, 6 métaxylène sur les aldéhydes aromatiques afin de préparer des stilbènes substitués possédant deux groupements nitro et un groupement méthyle sur un des noyaux. Selon les aldéhydes employés, nous avons obtenu, soit la monocondensation, soit la dicondensation, soit les deux à la fois. Afin de réaliser des conditions expérimentales plus douces et plus régulières, nous avons effectué ces réactions en solution dans la pyridine, et avec une durée de réaction limitée.

Le mécanisme de cette réaction est identique à celui de la condensation du dinitro-2, 4 toluène sur les aldéhydes. L'effet du CH<sub>3</sub> en position 3 est négligeable et nous n'avons pu discerner une différence de réactivité entre le dinitro-2, 4 toluène et le dinitro-4, 6 métaxylène.

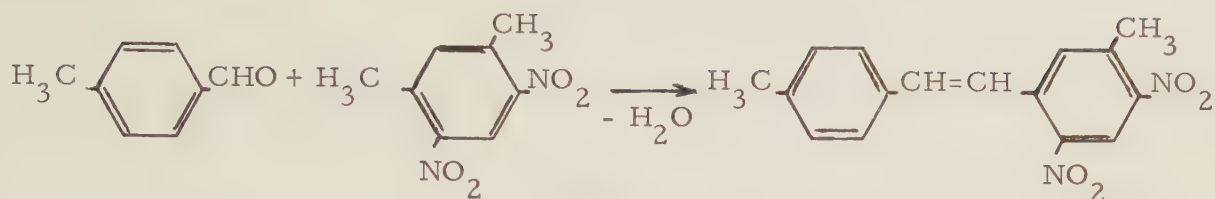
Les produits obtenus sont des trans-stilbènes ou des trans-trans-distyrylbenzènes.

## PARTIE EXPERIMENTALE.

### MODE OPERATOIRE -

Dans un ballon de 50 cm<sup>3</sup> surmonté d'un réfrigérant ascendant, on chauffe à doux reflux 0,05 mole de dinitro-4, 6 métaxylène, 0,05 mole d'aldéhyde dans 10 cm<sup>3</sup> de pyridine anhydre. Au début de l'ébullition, on ajoute 0,5 cm<sup>3</sup> de pipéridine par le haut du réfrigérant et on laisse réagir à reflux pendant un certain temps. On refroidit le liquide brun à -5° pendant 15 heures. Les cristaux colorés sont filtrés, essorés, lavés à l'éther anhydre et séchés sous vide à 100°. On sépare ensuite les deux constituants par différence de solubilité ou par chromatographie dans une colonne d'alumine. On recristallise finalement, dans un solvant approprié, chacun des constituants.

1 - Aldéhyde paratoluïque.



Durée de la réaction : 90 minutes.

Tout le produit brut se dissout dans l'acide acétique bouillant et cristallise par refroidissement. On recrystallise encore deux fois dans ce solvant. On n'obtient que le produit monocondensé. Rdt = 25 %.

Diméthyl-3, 4' dinitro-4, 6 stilbène (XVII),  $C_{16}H_{14}N_2O_4$ , M. = 298,29.

Cristaux jaune citron, F = 194°.

Analyse  $C_{16}H_{14}N_2O_4$  : Calc. % : C 64,42 H 4,73  
Tr. : 64,50 4,92.

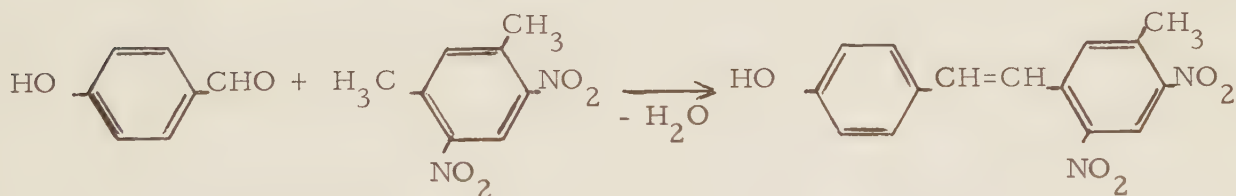
Spectre I. R. - (en dispersion dans KBr)

963  $cm^{-1}$  : due à CH=CH trans.

1320 - 35 et 1505  $cm^{-1}$  : dues à Ar-NO<sub>2</sub> (vibrations de valence).

1370  $cm^{-1}$  : due à C-CH<sub>3</sub>.

2 - Aldéhyde para-hydroxybenzoïque



Durée de la réaction : 15 minutes.

Le produit brut se dissout entièrement dans l'acide acétique à 60 % à 100° et cristallise par refroidissement. On recrystallise ensuite dans l'alcool absolu et l'acide acétique 60 %. Rdt = 30 %.

Méthyl-3 hydroxy-4' dinitro-4, 6 stilbène (XVIII),  $C_{15}H_{12}N_2O_5$ , M. = 300,26.

Aiguilles orangées, F = 195-6°.

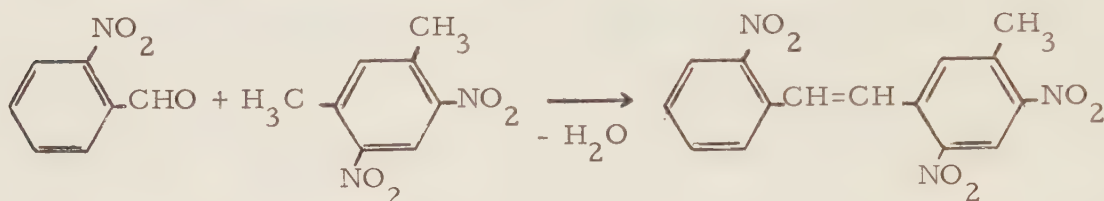
Analyse  $C_{15}H_{12}N_2O_5$  : Calc. % : C 60,00 H 4,03  
Tr. : 59,86 4,19.

Spectre I. R. - (en dispersion dans KBr)

968  $cm^{-1}$  : due à CH=CH trans.

1320-35 et 1505  $cm^{-1}$  : dues à Ar-NO<sub>2</sub> (vibrations de valence).

3 - Aldéhyde orthonitrobenzoïque



Durée de la réaction : 15 minutes.

Le produit brut se dissout dans l'alcool 95°G. L. à l'ébullition et il cristallise par refroidissement. On recristallise dans l'alcool à 80 % ; Rdt = 45 %.

Méthyl-3 trinitro-2', 4, 6 stilbène (XIX),  $C_{15}H_{11}N_3O_6$ , M. = 329,26.

Cristaux jaune clair, F = 195°.

Analyse  $C_{15}H_{11}N_3O_6$  : Calc. % : C 54,71 H 3,37  
Tr. : 54,70 3,45.

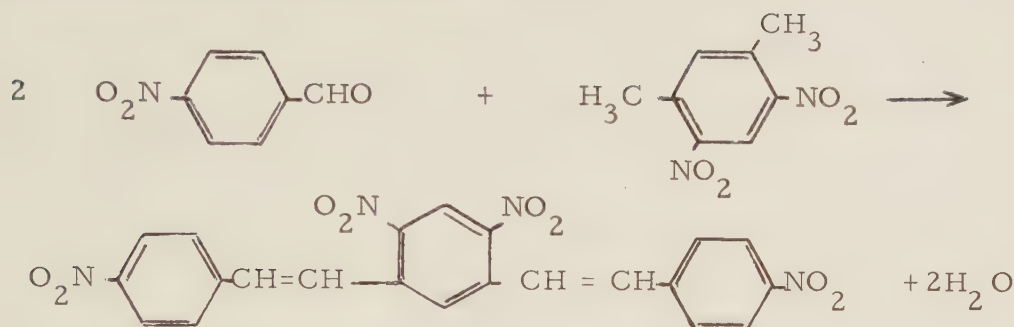
Spectre I. R. - (en dispersion dans KBr)

3050  $cm^{-1}$  : vibration de valence C-H du CH<sub>3</sub>

1530 et 1345  $cm^{-1}$  : bandes dues à Ar-NO<sub>2</sub> (vibrations de valence)

970  $cm^{-1}$  : bande due à la vibration de déformation dans l'espace de C-H dans l'enchaînement CH=CH trans.

4 - Aldéhyde paranitrobenzoïque



Durée de la réaction : 90 minutes.

Insoluble dans l'alcool et l'acide acétique bouillants. Recristallisé dans le nitrobenzène. Rdt = 35 %.

Di(nitro-4' styryl)-1,3 dinitro-4,6 benzène (XX),  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_8$ , M. = 462,38.

Cristaux jaunes, F = 298-300°.

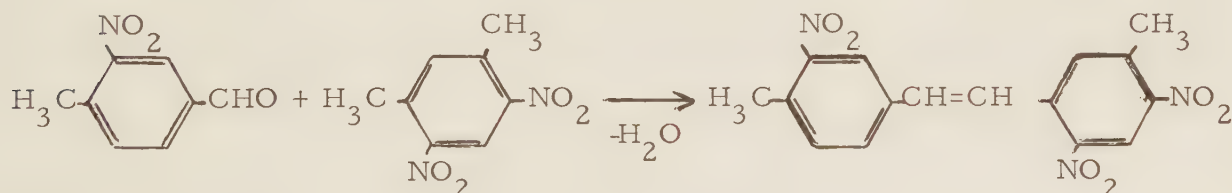
Analyse  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_8$  : Calc. % : C 57,15 H 3,05  
Tr. : 57,30 3,28.

Spectre I. R. - (en dispersion dans KBr)

Bandes à  $967 \text{ cm}^{-1}$  due à la vibration de déformation dans l'espace de C-H dans l'enchaînement CH=CH trans.

$1335$  (large) et  $1505 \text{ cm}^{-1}$  : dues aux vibrations de valence de  $\text{Ar-NO}_2$ .

5 - Aldéhyde méthyl-4 nitro-5 benzoïque



Durée de la réaction : 45 minutes.

Le produit brut se dissout facilement dans l'acide acétique bouillant. Il précipite par refroidissement de la solution acétique. On le recristallise dans ce solvant, puis dans l'alcool ( $0,2 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ ); Rdt = 40 %.

Diméthyl-3,4' trinitro-4,5',6 stilbène (XXI),  $C_{16}H_{13}N_3O_6$ , M. = 343,29.

Cristaux jaune d'or, F = 230°.

Analyse  $C_{16}H_{13}N_3O_6$  : Calc. % : C 55,98    H 3,82    N 12,24  
Tr. : 55,79    4,00    12,09.

Spectre I.R. - ( en dispersion dans KBr)

962  $cm^{-1}$  : due à CH=CH trans.

1335 et 1515  $cm^{-1}$  : dues à Ar-NO<sub>2</sub> (vibrations de valence).

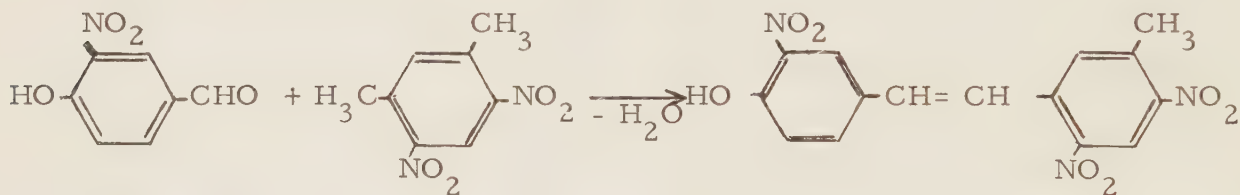
1370  $cm^{-1}$  : due à C-CH<sub>3</sub>.

Spectre U.V. - (alcool 95°)

$\lambda_{max}$  = 325 m $\mu$  (épaulement) ; log<sub>10</sub>  $\epsilon$  = 4,30

$\lambda_{max}$  = 520 m $\mu$  ; log<sub>10</sub>  $\epsilon$  = 2,74.

6 - Aldéhyde hydroxy-4 nitro-5 benzoïque



Durée de la réaction : 30 minutes.

Le produit brut, insoluble dans l'alcool bouillant, se dissout entièrement dans l'acide acétique bouillant (1,5 g/100 cm<sup>3</sup>), et il cristallise par refroidissement. On recristallise dans ce solvant ; Rdt = 25 %.

Hydroxy-4' méthyl-3 trinitro-4,5',6 stilbène (XXII),  $C_{15}H_{11}N_3O_7$ , M. 345,26.

Aiguilles jaunes, F = 275°.

Analyse  $C_{15}H_{11}N_3O_7$  : Calc. % : C 52,18    H 3,21    N 12,17  
Tr. : 52,15    3,38    12,13.

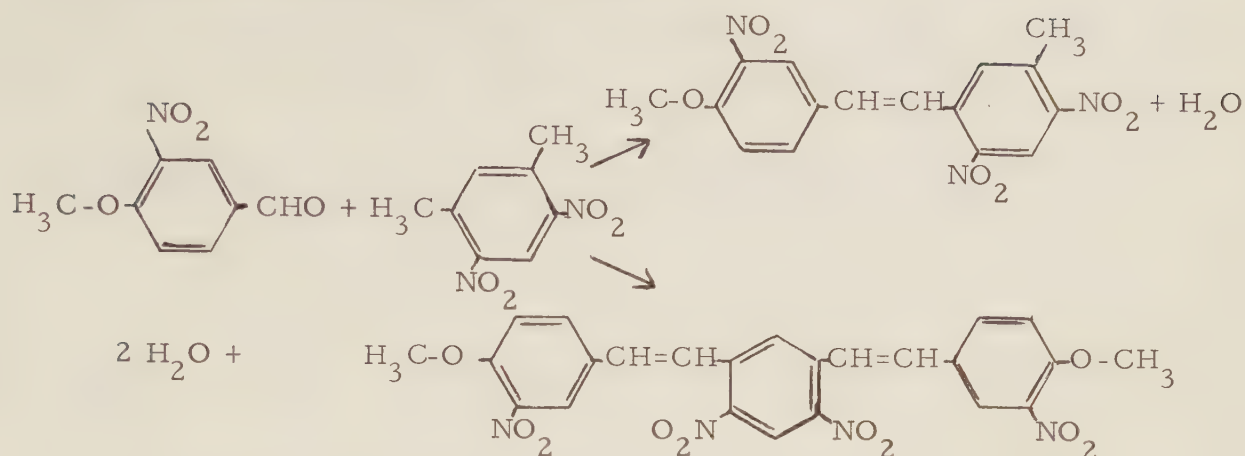
Spectre I.R. - (en dispersion dans KBr)

967  $cm^{-1}$  : due à CH=CH trans.

1310-47 et 1510-27 : dues aux vibrations de valence de Ar-NO<sub>2</sub>.

1170  $cm^{-1}$  : due à l'OH phénolique.

7 - Aldéhyde méthoxy-4 nitro-5 benzoïque



Durée de la réaction : 10 minutes.

Le produit brut, insoluble dans l'alcool bouillant se dissout en partie dans l'acide acétique bouillant. La partie soluble cristallise par refroidissement de la solution acétique ; on la dissout dans du toluène et l'on passe cette solution sur une colonne d'alumine (Prolabo), activée par chauffage à 110° pendant 1 heure , (Diamètre : 8 mm ; Longueur : 100 mm). Après avoir laissé passer quelques cm<sup>3</sup> de solution, on recueille la solution toluénique. Le solvant est distillé aux trois-quarts ; le produit monocondensé cristallise par refroidissement . Rdt = 20 %.

La partie insoluble dans l'acide acétique étant en quantité insuffisante, on refait une opération en introduisant la quantité double d'aldéhyde, la durée de la réaction étant de 45 minutes. On épuise le produit brut à l'acide acétique bouillant. La partie insoluble est recristallisée dans la pyridine. Rdt = 20 %.

Méthyl-3 méthoxy-4' trinitro-4, 5', 6 stilbène (XXIII), C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>,

M = 359, 29.

Cristaux jaunes, F = 242°.

Analyse C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> : Calc. % : C 53,48 H 3,65 N 11,70  
Tr. : 53,37 3,87 11,57.

Spectre I.R. - (en dispersion dans KBr)

962 cm<sup>-1</sup> : due à CH=CH trans.

1340 et 1510-30 cm<sup>-1</sup> : dues à Ar-NO<sub>2</sub>.

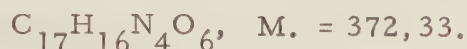
1280 et 1015 cm<sup>-1</sup> : dues à Ar-O-CH<sub>3</sub>.



150 mm) , en recueillant les premières fractions. Rendement en produit monocondensé : 30 %.

La partie insoluble dans l'acide acétique est recristallisée deux fois dans la pyridine. Rendement en produit dicondensé : 35 %.

Méthyl-3 diméthylamino-4' trinitro-4, 5', 6 stilbène (XXV)



Cristaux rouge vif,  $F = 252^\circ$ .

Analyse  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_6$  : Calc. % : C 54,84    H 4,33  
Tr. : 55,02    4,37.

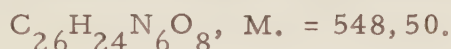
Spectre I.R. - (en dispersion dans KBr) - N° 5 page 121 .

$966 \text{ cm}^{-1}$  : due à  $\text{CH}=\text{CH}$  trans.

$1320-35$  et  $1505-25 \text{ cm}^{-1}$  : dues à  $\text{Ar}-\text{NO}_2$ .

$957 \text{ cm}^{-1}$  : due à  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

Di(diméthylamino-4' nitro-5' styryl)-1, 3 dinitro-4, 6 benzène (XXVI),



Cristaux rouge sombre ;  $F_{\text{inst.}} = 292-3^\circ$  . Se décompose dès  $270^\circ$ .

Analyse  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_8$  : Calc. % : C 56,93    H 4,41    N 15,32  
Tr. : 56,52    4,38    15,03.

Par chromatographie en couche mince sur alumine G (Merck) dans le chloroforme, on ne note qu'une seule tache,  $R_f = 0,77$ .

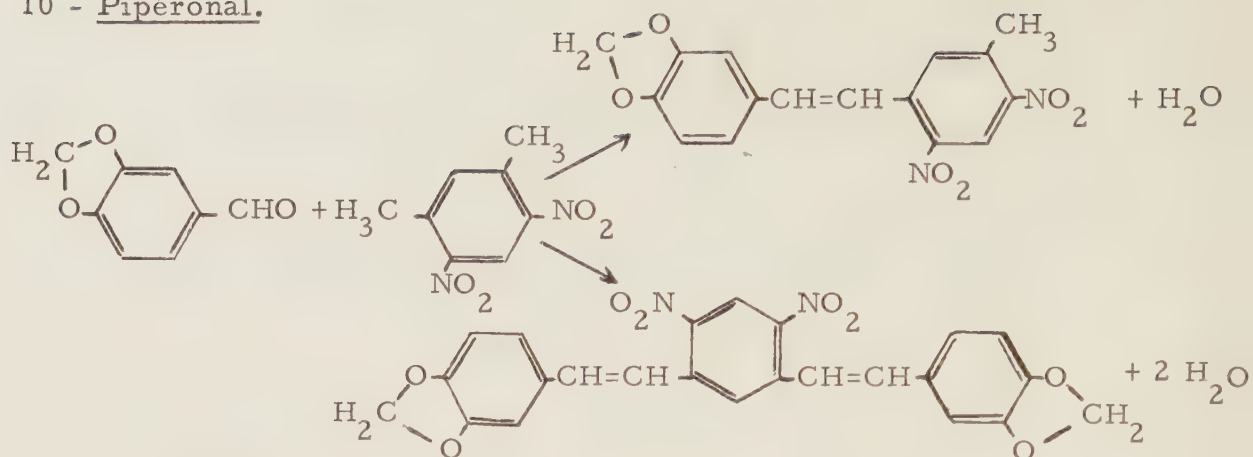
Spectre I.R. - (en dispersion dans KBr)

$962 \text{ cm}^{-1}$  : due à  $\text{CH}=\text{CH}$  trans.

$1335$  et  $1510-30 \text{ cm}^{-1}$  : dues à  $\text{Ar}-\text{NO}_2$  (vibrations de valence).

$948 \text{ cm}^{-1}$  (épaulement) : due à  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

10 - Pipéronal.



Durée de la réaction : 35 minutes.

Le produit brut se dissout en partie dans l'alcool bouillant. Par refroidissement, la solution alcoolique laisse déposer des cristaux que l'on recristallise dans l'alcool absolu. Rdt en produit monocondensé : 20 %.

La partie insoluble dans l'alcool est recristallisée dans le toluène et dans l'acide acétique : Rdt en produit dicondensé : 35 %.

Méthylènedioxy-3,4 méthyl-3' dinitro-4',6' stilbène (XXVII).



Cristaux jaune-orangé ; F = 172°.

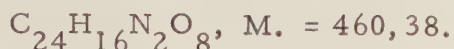
Analyse  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$  : Calc. % : C 58,54 H 3,68  
Tr. : 58,76 3,79.

Par chromatographie sur Kieselgel G (Merck), on n'a obtenu qu'une seule tache ; dans le toluène  $R_f = 0,50$  ; dans le chloroforme,  $R_f = 0,68$ .

Spectre I. R. - (en dispersion dans KBr)

965  $\text{cm}^{-1}$  : bande due à la vibration de déformation dans l'espace de C-H dans l'enchaînement CH=CH trans.  
1495 et 1335  $\text{cm}^{-1}$  : bandes dues aux vibrations de valence de Ar-NO<sub>2</sub>.  
1230  $\text{cm}^{-1}$  : bande due aux groupements alcoylaryléther .

Di(méthylènedioxy-3', 4' styryl)-1, 3 dinitro-4, 6 benzène (XXVIII).



Cristaux rouge-vif à reflets orangés ; F = 220-221°.

RUGGLI et SCHMID (4) indiquent pour ce composé, préparé en milieu fondu, un point de fusion de 215°.

|                                                            |           |   |       |   |       |
|------------------------------------------------------------|-----------|---|-------|---|-------|
| Analyse $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ : | Calc. % : | C | 62,61 | H | 3,50  |
|                                                            | Tr.       | : | 62,39 |   | 3,54. |

Par chromatographie en couche mince sur Kieselgel G (Merck), nous n'avons obtenu qu'une seule tache : dans le toluène  $R_f = 0,49$  ; dans le chloroforme :  $R_f = 0,66$ .

Spectre I.R. - (en dispersion dans KBr)

$960 \text{ cm}^{-1}$  : très forte bande due aux vibrations de déformation dans l'espace de C-H dans l'enchaînement CH=CH trans.

$1495$  et  $1340 \text{ cm}^{-1}$  : bandes dues aux vibrations de valence de Ar-NO<sub>2</sub>.

$1240 \text{ cm}^{-1}$  : bande due aux groupements alcoylaryléther.

---

TABLEAU RECAPITULATIF  
DES POINTS DE FUSION DES STILBENES SUBSTITUES.

| Substituants en "4" →        | CH <sub>3</sub> (4)         |      |                          | OH (4)                               |      |                         |
|------------------------------|-----------------------------|------|--------------------------|--------------------------------------|------|-------------------------|
| Autres Substituants ↓        | M.                          | F    | Réf. ou<br>N°<br>produit | M.                                   | F    | Réf ou<br>N°<br>produit |
| nitro-4'                     | 239                         | 156° | (3)                      | 231                                  | 204° | (16)                    |
| dinitro-2', 4'               | 284                         | 187° | (5)                      | 286                                  | 160° | (16)                    |
| dinitro-4', 5                | 284                         | 207° | (XI)                     | 286                                  | 220° | (XII)                   |
| dinitro-4', 6' méthyl-3'     | 298                         | 194° | (XVII)                   | 300                                  | 196° | (XVIII)                 |
| trinitro-2', 4', 6'          | 329                         | 162° | (2)                      | 331                                  | 220° | (56)                    |
| trinitro-2', 4', 5           | 329                         | 214° | (I)                      | 331                                  | 231° | (II)                    |
| trinitro-4', 5, 6' méthyl-3' | 343                         | 230° | (XXI)                    | 345                                  | 275° | (XXII)                  |
| cyano-4' dinitro-5, 6'       | 309                         | 268° | (VII)                    | 311                                  | 304° | (VIII)                  |
|                              | O-CH <sub>3</sub> (4)       |      |                          | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (4) |      |                         |
| nitro-4                      | 255                         | 134° | (3, 58, 60)              | 268                                  | 256° | (20)                    |
| dinitro-2', 4'               | 300                         | 163° | (2, 59)                  | 313                                  | 181° | (20, 59)                |
| dinitro-4', 5                | 300                         | 204° | (XIII)                   | 313                                  | 181° | (XIV)                   |
| dinitro-4', 6' méthyl-3'     | 314                         | 148° | (14)                     |                                      |      |                         |
| trinitro-2', 4', 6'          | 345                         | 169° | (2, 59)                  | 358                                  | 230° | (57, 61)                |
| trinitro-2', 4', 5           | 345                         | 225° | (III)                    | 358                                  | 199° | (IV)                    |
| trinitro-4', 5, 6' méthyl-3' | 359                         | 242° | (XXIII)                  | 372                                  | 252° | (XXV)                   |
| cyano-4' dinitro-5, 6'       | 315                         | 287° | (IX)                     | 338                                  | 215° | (X)                     |
|                              | O-CH <sub>2</sub> -O (3, 4) |      |                          |                                      |      |                         |
| nitro-4'                     | 269                         | 194° | (XV)                     |                                      |      |                         |
| dinitro-2', 4'               | 314                         | 179° | (14, 59)                 |                                      |      |                         |
| dinitro-4', 6                | 314                         | 265° | (XVI)                    |                                      |      |                         |
| dinitro-4', 6' méthyl-3'     | 328                         | 172° | (XXVII)                  |                                      |      |                         |
| trinitro-2', 4', 6'          | 359                         | 159° | (2)                      |                                      |      |                         |
| trinitro-2', 4', 6           | 359                         | 241° | (V)                      |                                      |      |                         |

De l'étude de ce tableau récapitulatif des points de fusion et des masses moléculaires des stilbènes nitrés, comportant un groupement méthyle, méthoxy, hydroxy ou diméthylamino en position 4, ou un groupement méthylènedioxy en position-3,4, nous avons pu tirer les conclusions suivantes :

1 - Les cyano-4' dinitro-5, 6' stilbènes ont un point de fusion très nettement supérieur aux trinitro-4', 5, 6' stilbènes correspondants. Ce résultat se retrouvera d'ailleurs au sujet des distyrylbenzènes substitués.

2 - Si deux stilbènes possèdent les mêmes substitutions, c'est généralement celui qui a les groupements nitro sur des noyaux différents qui a un point de fusion supérieur à celui qui a ces substitutions sur le même noyau (comparaison entre les dinitro-4', 5 et les dinitro-2', 4' stilbènes d'une part, et les trinitro-2', 4', 5 et les trinitro-2', 4', 6' stilbènes d'autre part).

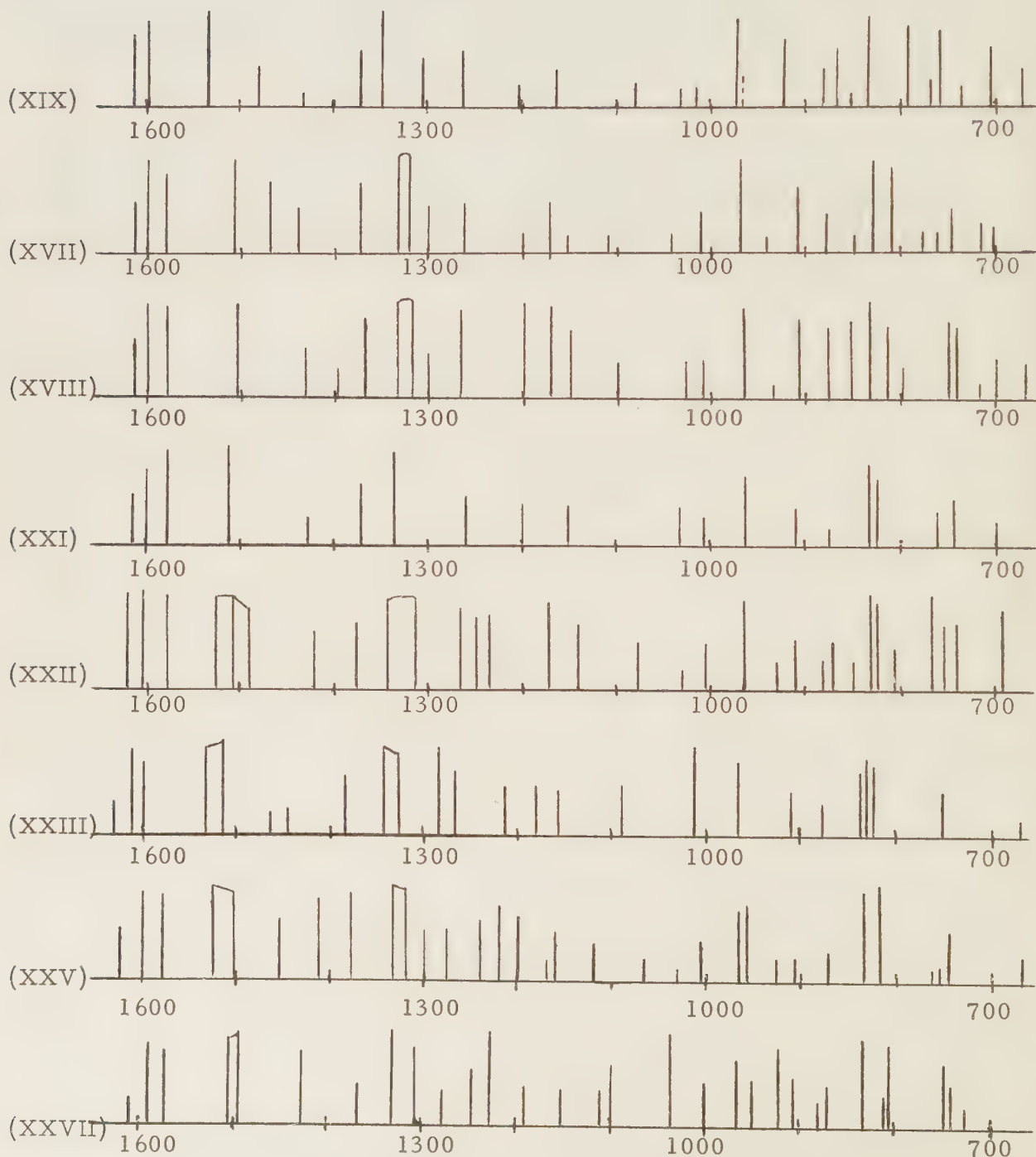
3 - L'introduction d'un groupement méthyle en position 5 (ou en 6) sur un dinitro-2, 4 stilbène produit généralement une augmentation du point de fusion.

---

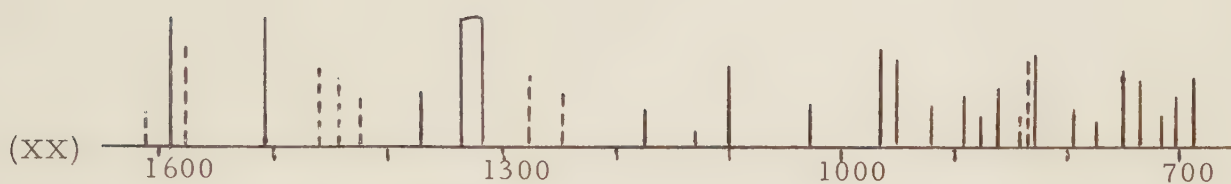
SPECTRES INFRAROUGES DES METHYL-3 DINITRO-4, 6 STILBENES

SUBSTITUES.

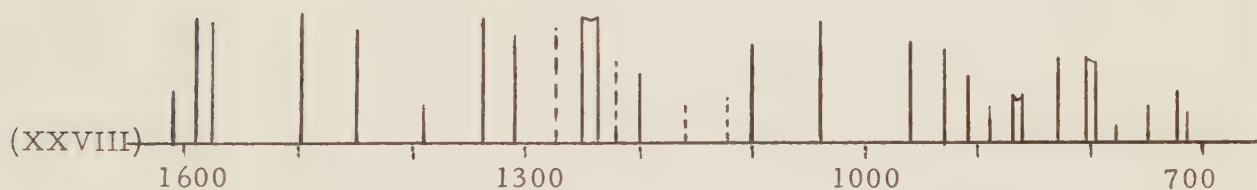
(Région  $1650 - 650\text{ cm}^{-1}$ ).



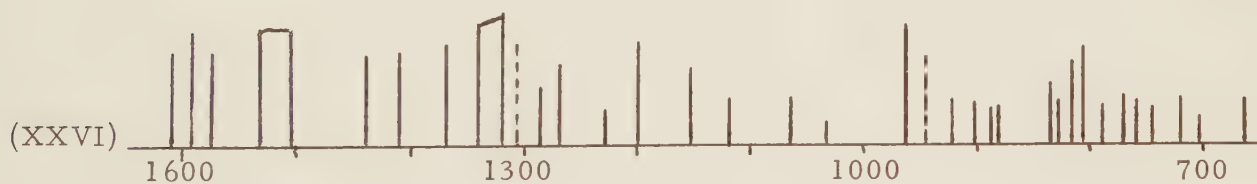
SPECTRES INFRAROUGES DES DINITRO-4, 6 DISTYRYL-1, 3 BENZENES .  
(Région 1650-650  $\text{cm}^{-1}$ ).



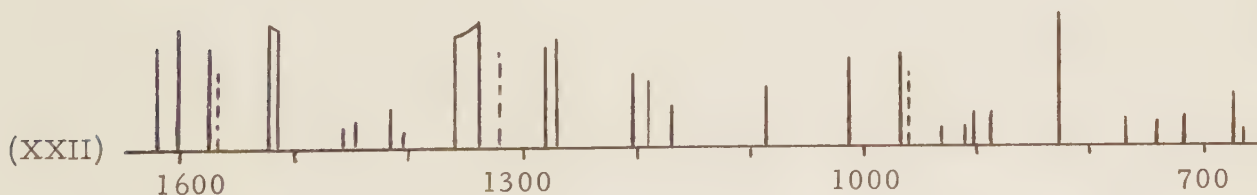
Di(paranitrostyryl)-1, 3 dinitro-4, 6 benzène.



Di(méthylènedioxy-3', 4' styryl)-1, 3 dinitro-4, 6 benzène.



Di(Diméthylamino-4' nitro-5' styryl)-1, 3 dinitro-4, 6 benzène.



Di(méthoxy-4' nitro-5' styryl)-1, 3' dinitro-4, 6 benzène.



## CHAPITRE II .

ACTION DES TOLUENES ACTIVES, DE L'ACIDE  
PARANITROPHENYLACETIQUE ET DU DINITRO-4, 6  
METAXYLENE SUR LES POLYALDEHYDES AROMATIQUES.

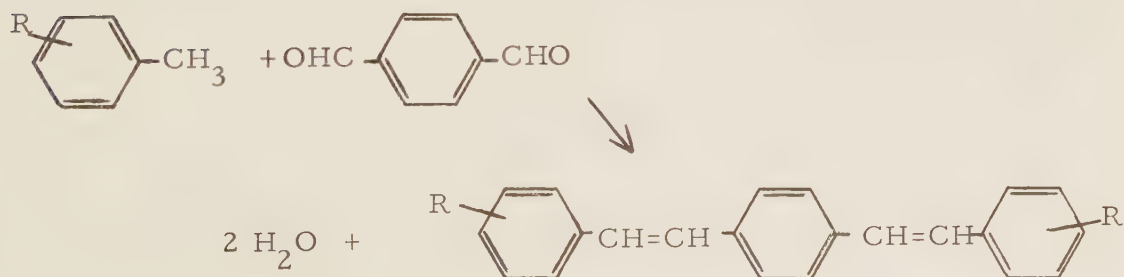
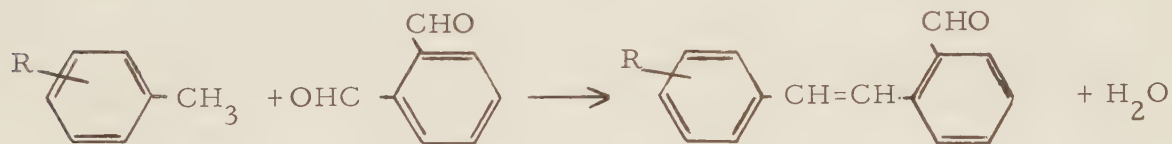
---



## PARTIE THEORIQUE.

Les styrylbenzaldéhydes, substitués ou non, ont été peu décrits dans la littérature. CAVALLINI, MASSARINI et leurs collaborateurs (29) (30) (31) ont synthétisé quelques aldéhydes styrylbenzoïques par action d'un sel de diazonium de l'aldéhyde para-aminobenzoïque sur les acides cinnamiques substitués en présence de chlorure cuivreux. DREPHAL (32) a obtenu également l'aldéhyde para-styrylbenzoïque en hydrolysant la N(para-diméthylaminophényl) nitro-6' de cet aldéhyde et en appliquant la réaction de SOMMELET au para-bromométhylstilbène.

Enfin, les aldéhydes ortho (dinitro-2', 4' et cyano-4' nitro-6' styryl) benzoïques ont été synthétisés par RUGGLI et WOLFF (33) en condensant, en présence de pipéridine, l'orthophtalaldéhyde sur les dinitro-2,4 et cyano-4 nitro-6 toluènes. Avec les autres aldéhydes phtaliques, ces auteurs ont obtenu, par dicondensation, la formation exclusive de distyrylbenzènes substitués, mais dans le cas de l'orthophtalaldéhyde, l'empêchement stérique interdit la dicondensation.



Nous avons repris cette réaction et nous avons opéré dans la pyridine. Les proportions relatives de réactifs (un léger excès d'aldéhyde), la température relativement basse de la réaction et une durée limitée de cette dernière nous ont permis de synthétiser, dans tous les cas, les aldéhydes styrylbenzoïques substitués attendus. En utilisant l'acide para-nitrophénylacétique, nous avons obtenu des aldéhydes (paranitrostyryl)-benzoïques. Enfin, nous avons étendu la réaction à l'aldéhyde trimésique et nous avons pu isoler des aldéhydes styryl-5 isophtaliques substitués.

## PARTIE EXPERIMENTALE.

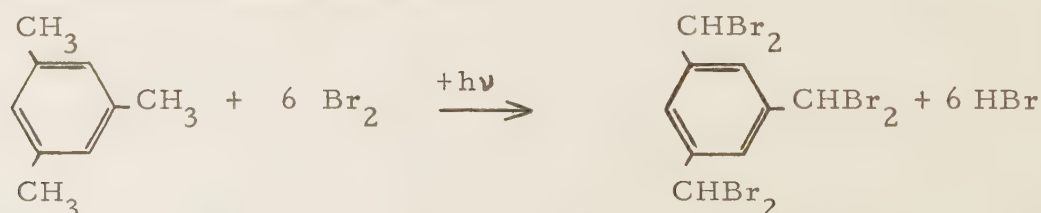
### PREPARATION DES MATIERES PREMIERES.

Les trois aldéhydes phtaliques ont été synthétisés à la manière habituelle par hydrolyse acide des tétra- $\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha''$ -bromoxylènes correspondants.

L'aldéhyde trimésique a déjà été synthétisé par RIED et KOENIGSTEN (34), soit par réduction catalytique du trichlorure de mésitoyle, soit par réduction par  $\text{LiAlH}_4$  du [diméthyl-3,5 pyrazolylformyl (1)]-1,3,5 benzène, soit enfin par hydrolyse et oxydation du tribromométhyl-1,3,5 benzène.

Nous avons, par analogie avec la préparation des aldéhydes phtaliques, préparé l'hexa- $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha', \alpha'', \alpha''$ -bromomésitylène, puis nous l'avons hydrolysé.

#### Hexa- $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha', \alpha'', \alpha''$ -bromomésitylène .



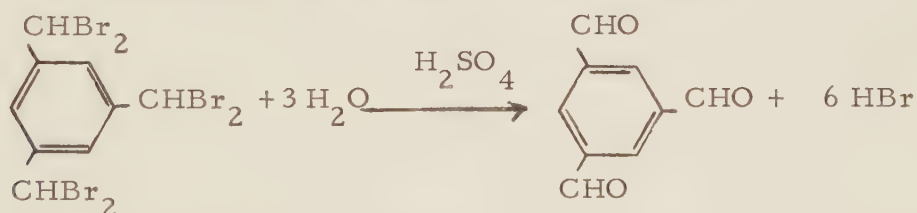
Dans un ballon de 1000 cm<sup>3</sup> avec agitation centrale, thermomètre, et réfrigérant ascendant terminé par un absorbeur à HBr, chauffé au bain de métal, on introduit 1 mole de mésitylène. On chauffe à reflux, on éclaire l'appareil par deux lampes de 250 W et on coule lentement, en 6 heures et en augmentant la température interne de 160 à 200°, 6,3 moles de brome<sup>3</sup> séché sur acide sulfurique. Puis, on refroidit à 80° et on coule 500 cm<sup>3</sup> de tétrachlorure de carbone. On chauffe à l'ébullition pendant 10 minutes et on filtre à chaud. Le filtrat, refroidi pendant 2 heures, laisse cristalliser l'hexabromure. On le filtre et on le recristallise dans l'acide acétique ou le tétrachlorure de carbone.

Hexa- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha', \alpha'', \alpha''$ -bromomésitylène C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>3</sub>, M. = 593,66 (XXIX).

Cristaux ou aiguilles blanc-jaune ; F = 178°. Rdt = 35-38 %.

Analyse C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>3</sub> : Calc. % : C 18,27 H 1,02 Br 80,71  
Tr. : 18,26 1,02 79-80

Hydrolyse de l'hexa- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha', \alpha'', \alpha''$ -bromomésitylène



On chauffe, dans un ballon de 1000, prolongé par un réfrigérant descendant et un absorbeur à acide, un mélange de 0,3 mole d'hexabromure et de 400 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré. On maintient la température à 150°, pendant 1 heure, jusqu'à la fin du dégagement gazeux (brome, acide bromhydrique, anhydride sulfureux). On laisse refroidir et on jette le mélange dans 600 g de glace. Le précipité formé est filtré, lavé abondamment à l'eau, puis avec une solution de bicarbonate à 10 % et séché. On recristallise dans l'alcool à 20 %. Le rendement est de 75-80 %. Le point de fusion, 157°, est en accord avec la littérature (34).

## MODE OPERATOIRE GENERAL

Dans un ballon de 100 cm<sup>3</sup>, avec agitation centrale et réfrigérant ascendant, on introduit 0,1 mole de toluène activé, 0,11 mole d'aldéhyde et 20 cm<sup>3</sup> de pyridine anhydre. On chauffe jusqu'à ébullition et à ce moment, on coule 1 cm<sup>3</sup> de pipéridine. La solution pyridinique brunit instantanément. On continue le chauffage à doux reflux pendant un temps variant selon la réactivité des produits. On refroidit ensuite à - 5° pendant 15 heures ou plus. Les produits de la réaction cristallisent de la solution pyridinique. Ils sont filtrés, essorés, lavés plusieurs fois à l'éther anhydre et séchés sous vide à 100°.

Le mode opératoire est le même quand on utilise l'acide paranitrophénylacétique : la fin de la réaction est indiquée par l'arrêt du dégagement gazeux décelé par un compte-bulles placé au sommet du réfrigérant.

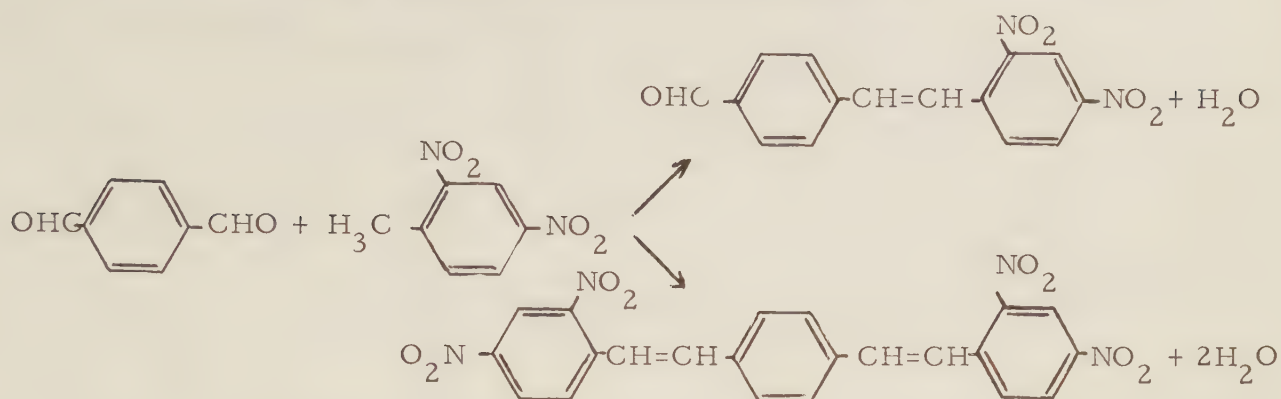
Pour séparer les produits de monocondensation du reste du produit brut, on opère en utilisant la différence de solubilité de ces produits dans l'alcool. Les produits de monocondensation y sont beaucoup plus solubles à chaud que les autres.

On chauffe le produit brut dans 150 cm<sup>3</sup> d'alcool 95°G.L., pendant 15 minutes à l'ébullition. On filtre à chaud. On obtient un filtrat (A) et un résidu insoluble (B). Le filtrat (A) est refroidi à - 10° et laisse cristalliser le produit de monocondensation. On filtre, et les eaux-mères alcooliques servent à nouveau à extraire du résidu (B), le produit de monocondensation qui ne s'était pas dissous lors de la première opération. On fait ainsi deux ou trois épuisements à l'alcool jusqu'à ce qu'il ne cristallise plus de produit monocondensé, par refroidissement de la solution alcoolique.

On mélange les dépôts successifs de produit monocondensé ; et on recristallise ce dernier.

Si on a effectué la réaction avec un aldéhyde phtalique, il suffit de recristalliser le résidu insoluble dans l'alcool, dans un solvant approprié (pyridine, nitrobenzène, diméthylformamide etc ....), pour obtenir le produit de dicondensation. Par contre, si la réaction a été effectuée avec l'aldéhyde trimésique, la séparation des produits de di- et tricondensation se fait alors en utilisant la différence de solubilité dans un autre solvant (acide acétique, toluène, nitrobenzène).

1 - Action du dinitro-2,4 toluène sur le téréphtaldéhyde



Durée de la réaction : 1 heure.

On obtient un mélange de produits mono- et dicondensés.

Rdt global en produit brut : 90 %.

Aldéhyde para-(dinitro-2',4' styryl) benzoïque (XXX),  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$   
M = 298,25.

Cristaux jaune-orangé ; F = 198° (acide acétique), Rdt = 50 %.

Analyse  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$  : Calc. % : C 60,40 H 3,38  
Tr. : 60,20 3,43.

Spectre I.R. - (en dispersion dans KBr) - N° 6 A - page 121 .

$965\text{ cm}^{-1}$  : due à la vibration de déformation dans l'espace de C-H dans CH=CH trans.

$1340\text{ et }1515\text{ cm}^{-1}$  : dues aux vibrations de valence de  $\text{Ar}-\text{NO}_2$ .

$1690\text{ cm}^{-1}$  : due à la vibration de valence de C=O dans  $\text{Ar}-\text{CHO}$ .

Dinitro-2,4 phénylhydrazone - Obtenue avec un rendement quantitatif dans le méthanol. Nous n'avons pas trouvé de solvants où elle soit soluble.

Cristaux rouge vif, F = 315°.

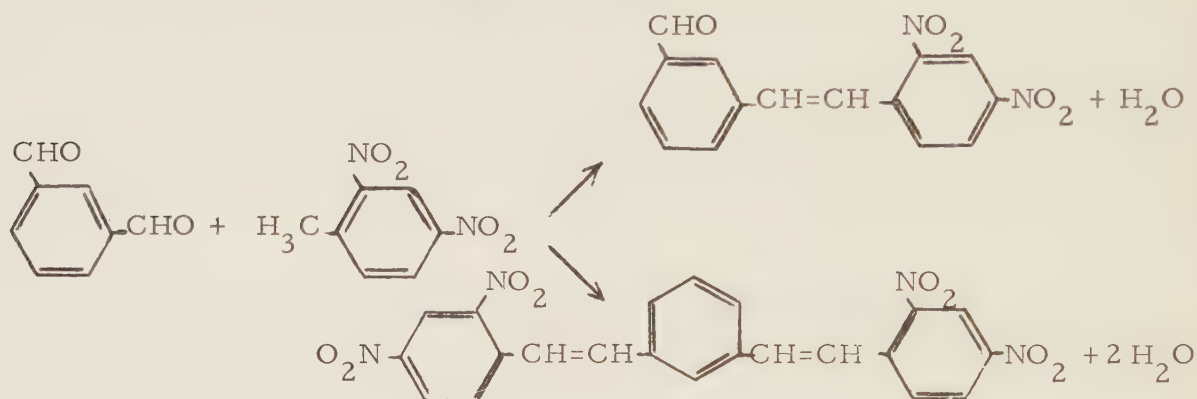
Analyse  $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_8$  : Calc. % : N 17,57 ; Tr. % : 17,65.

Bis-(dinitro-2',4' styryl)-1,4 benzène (XXXI),  $C_{22}H_{14}N_4O_8$ ,  $M = 462,36$ .

Aiguilles rouge vif ;  $F = 294^\circ$  (acétone), RUGGLI et WOLFF (33) indiquent aussi  $294^\circ$ . Rdt = 30 %.

Analyse  $C_{22}H_{14}N_4O_8$  : Calc. % : C 57,15 H 3,05  
Tr. : 57,12 2,96.

2 - Action du dinitro-2,4 toluène sur l'isophtalaldéhyde



Durée de la réaction : 1 heure.

Le mélange des produits mono- et dicondensés représente un rendement de 75 %.

Aldéhyde méta (dinitro-2',4' styryl) benzoïque (XXXII),  $C_{15}H_{10}N_2O_5$ ,  
 $M = 298,25$ .

Cristaux jaunes,  $F = 190^\circ$  (acide acétique). Rdt = 50-55 %.

Analyse  $C_{15}H_{10}N_2O_5$  : Calc. % : C 60,40 H 3,38  
Tr. : 60,19 3,31.

Spectre I. R. - (en dispersion dans KBr) - N° 6 B - p. 121.

$672\text{ cm}^{-1}$  : due à la vibration de déformation dans l'espace de C-H dans CH=CH trans.

$1342\text{- et }1515\text{ cm}^{-1}$  : dues aux vibrations de valence de  $Ar-NO_2$

$1690\text{ cm}^{-1}$  : due à la vibration de valence de C=O dans  $Ar-CHO$ .

Dinitro-2,4 phénylhydrazone - Obtenue avec un rendement de 90 % dans le méthanol. Insoluble dans les solvants usuels.

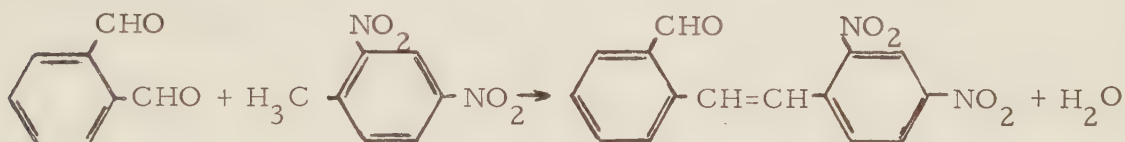
Cristaux rouge-ocre , F = 288°.

Analyse  $C_{21}H_{14}N_6O_8$  : Calc. % : N 17,57 ; Tr. % : 17,61.

Bis(dinitro-2',4' styryl)-1,3 benzène (XXXIII),  $C_{22}H_{14}N_4O_8$ , M = 462,36.

Cristaux jaune d'or, F = 249°, en accord avec la littérature (33) qui indique F = 248° ; Rdt = 15-20 %.

### 3 - Action du dinitro-2,4 toluène sur l'orthophtalaldéhyde



On n'obtient que la monocondensation. Le produit se dissout entièrement dans l'alcool.

### Aldéhyde ortho (dinitro-2',4' styryl) benzoïque (XXXIV)

Cristaux jaune pâle. F = 181°, en accord avec la littérature (33). Rdt = 45 %. Recristallisé dans l'acide acétique.

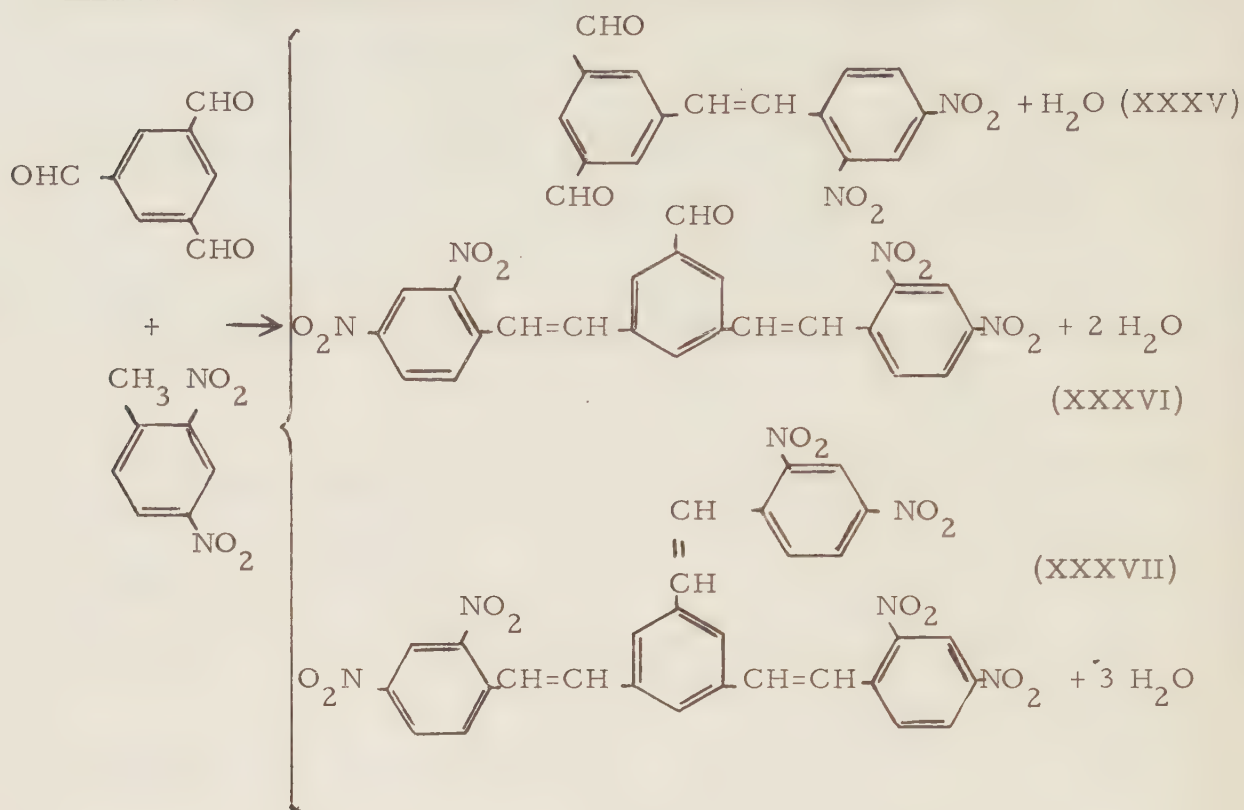
Di nitro-2,4 phénylhydrazone  $C_{21}H_{14}N_6O_8$ , M = 478,37.

Obtenue avec un rendement quantitatif dans le méthanol. Insoluble dans les solvants usuels.

Cristaux orangés, F = 290°.

Analyse  $C_{21}H_{14}N_6O_8$  : Calc. % : N 17,57 ; Tr. % : 17,18.

4 - Action du dinitro-2,4 toluène sur l'aldéhyde trimésique.



Durée de la réaction : 1 h 30.

Dans ces conditions, on n'obtient qu'un mélange de produits mono- et dicondensés. Le rendement global en produit brut est de 55 %.

Pour obtenir le produit tricondensé, nous avons effectué la réaction avec la quantité triple de dinitrotoluène et la réaction a duré 2 h. Dans ces conditions, nous avons obtenu un mélange de produits di- et triconsensés que nous avons séparés par différence de solubilité dans le nitrobenzène. Nous n'avons pas pu obtenir d'analyse correcte pour le tri (dinitro-2',4' styryl)-1,3,5 benzène. (XXXVII)

(Dinitro-2',4' styryl)-5 isophthalaldehyde (XXXV), C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>,  
M = 326,26.

Cristaux jaune pâle, F = 232-3° (rec. ac. acétique : 1 g/100 cm<sup>3</sup>) ; Rdt : 30 %.

Analyse C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> : Calc. % : N 8,59 ; Tr. % : 8,40.

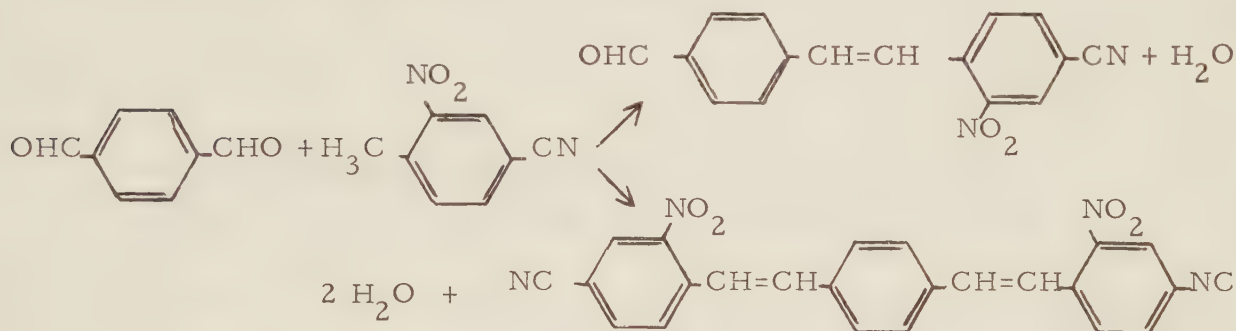
Bis (dinitro-2',4' styryl)-3,5 benzaldéhyde (XXXVI),  $C_{23}H_{14}N_4O_9$ .

M = 490,37.

Cristaux jaune vif, F = 314-6° (nitrobenzène). Rdt = 15-20 %.

Analyse  $C_{23}H_{14}N_4O_9$  : Calc. % : C 56,33 H 2,88  
Tr. : 56,40 3,03.

5 - Action du cyano-4 nitro-6 toluène sur le téréphthalaldéhyde



Durée de la réaction : 1 h 30.

On obtient un mélange des deux produits de mono- et dicondensation. Le rendement global en produit brut est de 60 %.

Aldéhyde (cyano-4' nitro-6' styryl)-4 benzoïque (XXXVIII),

$C_{16}H_{10}N_2O_3$  M. = 278,26.

Cristaux jaune vif, F = 198° (acide acétique, alcool). Rdt = 40-45 %.

Analyse  $C_{16}H_{10}N_2O_3$  : Calc. % : C 69,06 H 3,62  
Tr. : 68,69 3,49.

Spectre I.R. - (en dispersion dans KBr)

965 cm<sup>-1</sup> : due à la vibration de déformation dans l'espace de C-H dans l'enchaînement CH=CH trans.

1525 et 1355 cm<sup>-1</sup> : dues aux vibrations de valence de Ar-NO<sub>2</sub>.

1700 cm<sup>-1</sup> : due à la vibration de valence de C=O dans Ar-CHO.

2240 cm<sup>-1</sup> : due à la vibration de valence de C≡N dans Ar-C≡N.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone -  $C_{22}H_{14}N_6O_6$ , M. = 458,38.

Obtenue avec un rendement quantitatif dans le méthanol.

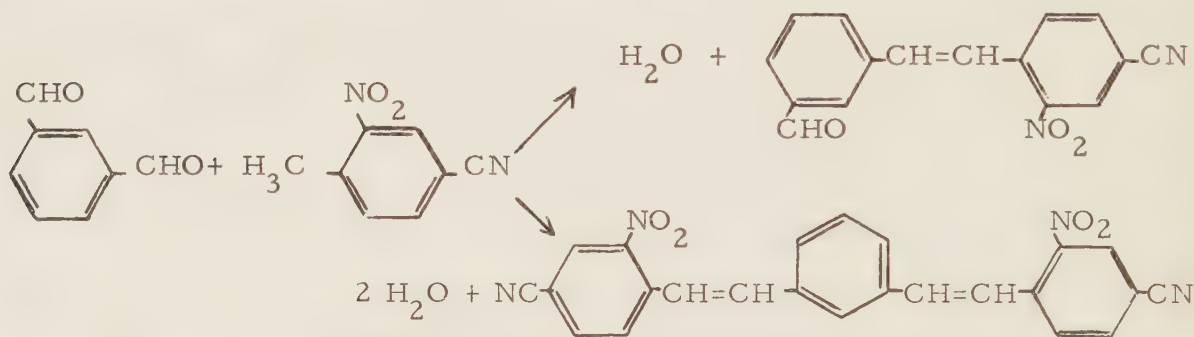
Cristaux rouge vif, F = 305°, nous n'avons pu trouver de solvant de recristallisation.

Analyse  $C_{22}H_{14}N_6O_6$  : Calc. % : N 18,34 ; Tr. % : 17,97.

Bis (cyano-4' nitro-6' styryl)-1,4 benzène (XXXIX).

Cristaux jaune-orangé, F = 350-55°, en accord avec RUGGLI et WOLFF qui indiquent 350° ; Rdt = 15-20 %.

6 - Action du cyano-4 nitro-6 toluène sur l'isophtalaldéhyde.



Durée de la réaction : 2 heures.

On obtient un mélange de produits mono- et dicondensés.  
Rendement global en produit brut : 70-80 % suivant les essais.

Aldéhyde (cyano-4' nitro-6' styryl)-3 benzoïque (XL),  $C_{16}H_{10}N_2O_3$ .

M = 278,26.

Cristaux jaunes, F = 203°. Recristallisé dans l'alcool, puis dissous dans le toluène (0,4 g/100 cm<sup>3</sup>). Cette solution est passée sur une colonne d'alumine Prolabo (activée par chauffage pendant 1 h à 110°, diamètre 21 mm, longueur 220 mm). Rdt = 45-55 %.

Analyse  $C_{16}H_{10}N_2O_3$  : Calc. % : C 69,06 H 3,62 N 10,07  
Tr. : 68,69 3,73 10,00.

Spectre I.R. - (en dispersion dans KBr)

$967\text{ cm}^{-1}$  : due à la vibration de déformation dans l'espace de C-H dans CH=CH trans.

$1350$  et  $1527\text{ cm}^{-1}$  : dues aux vibrations de valence de Ar-NO<sub>2</sub>.

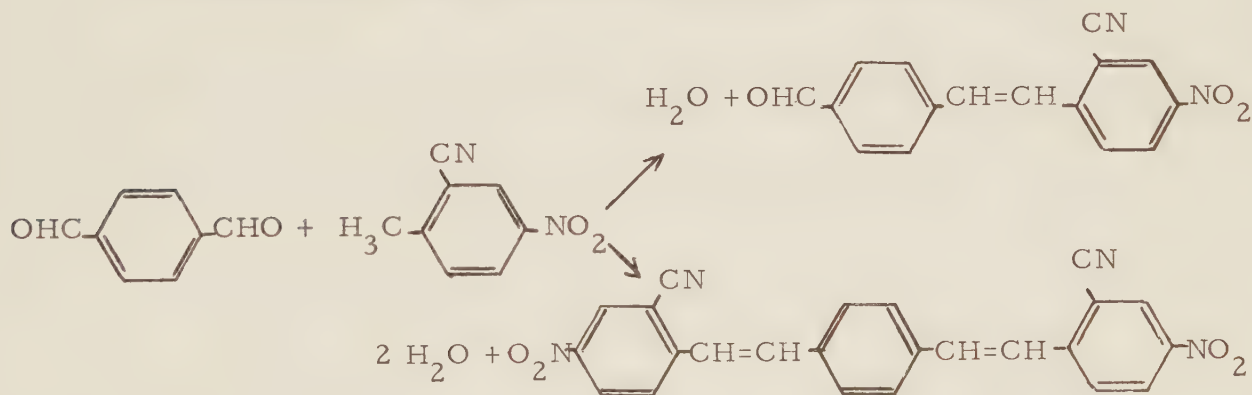
$1696\text{ cm}^{-1}$  : due à la vibration de valence de C=O dans Ar-CHO.

$2230\text{ cm}^{-1}$  : due à la vibration de valence de C≡N dans Ar-CN.

Bis (cyano-4' nitro-6' styryl)-1,3 benzène (XLI).

Cristaux jaunes, F = 298-300°. La littérature (33) indique : 298° ; Rdt = 20 %.

7 - Action du cyano-2 nitro-4 toluène sur le téréphtalaldéhyde



Durée de la réaction : 30 minutes.

Le rendement en produits mono- et dicondensés bruts est de 50 %.

Aldéhyde (cyano-2' nitro-4' styryl)-4 benzoïque (XLII)

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M. = 278,26.

Cristaux jaune clair ; F = 185° (alcool 95° G.L.). Rdt = 30 %.

Analyse C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Calc. % : N 10,07 ; Tr. % : 10,02.

Spectre I.R. - (en dispersion dans KBr).

968  $\text{cm}^{-1}$  : due à la vibration de déformation dans l'espace de  
CH=CH trans.

1345 et 1515  $\text{cm}^{-1}$  : dues aux vibrations de valence de Ar-NO<sub>2</sub>.

1695  $\text{cm}^{-1}$  : due à la vibration de valence de C=O dans Ar-CHO.

2230  $\text{cm}^{-1}$  : due à la vibration de valence de C≡N dans Ar-CN.

Phénylhydrazone - C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, M. = 368,38.

Obtenue par chauffage de quantités équimoléculaires de phénylhydrazine et d'aldéhyde dans l'acide acétique au bain-marie. Rendement quantitatif. Recristallisée dans l'acide acétique.

Aiguilles rouge vif ; F = 292°.

Analyse C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> : Calc. % : N 15,22 ; Tr. % : 15,24.

Bis (cyano-2' nitro-4' styryl)-1,4 benzène (XLIII), C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>,  
M = 422,38.

Cristaux orangé-rouge. F = 317-9° (diméthylformamide) ;  
Rdt = 15-20 %.

Analyse C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> : Calc. % : N 13,27 ; Tr. % : 13,23.

Spectre I.R. - (en dispersion dans KBr). (voir page 96).

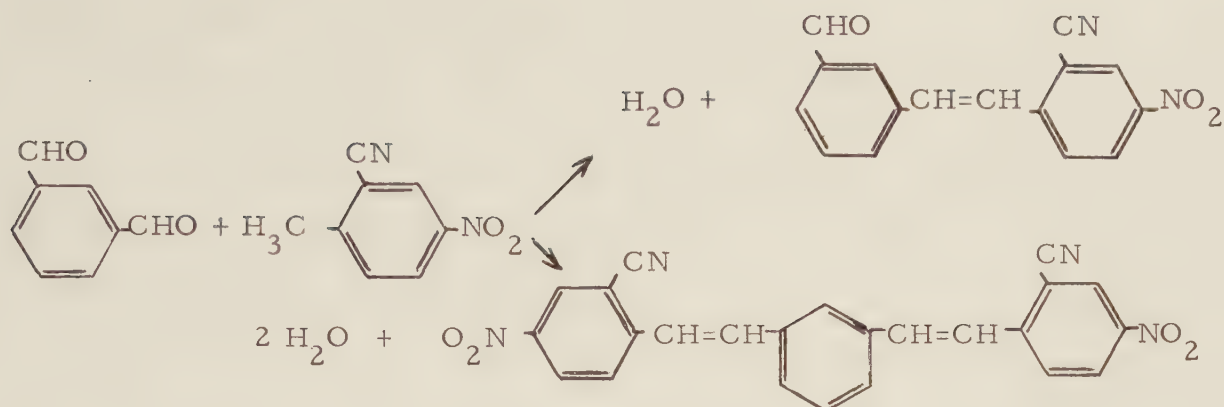
962  $\text{cm}^{-1}$  : due à la vibration de déformation dans l'espace  
de C-H dans CH=CH trans.

1345 et 1525  $\text{cm}^{-1}$  : dues aux vibrations de valence de Ar-NO<sub>2</sub>.

8 - Action du cyano-2 nitro-4 toluène sur l'isophtalaldéhyde.

Durée de la réaction : 45 minutes.

Rendement en produits mono- et dicondensés bruts : 55 %.



Aldéhyde (cyano-2' nitro-4' styryl)-3 benzoïque (XLIV),  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ ,  
 $M = 278,26$ .

Cristaux jaune clair ;  $F = 183^\circ$  (alcool 80 %). Rdt = 30 %.

Analyse  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$  : Calc. % : C 69,06 H 3,62  
 Tr. : 68,66 3,91.

Spectre I.R. - (en dispersion dans KBr).

$966 \text{ cm}^{-1}$  : due à la vibration de déformation dans l'espace de C-H dans CH=CH trans.

$1350$  et  $1520 \text{ cm}^{-1}$  : dues aux vibrations de valence de  $\text{Ar-NO}_2$ .

$1695 \text{ cm}^{-1}$  : due à la vibration de  $\text{C=O}$  dans  $\text{Ar-CHO}$ .

$2225 \text{ cm}^{-1}$  : due à la vibration de  $\text{C}\equiv\text{N}$  dans  $\text{Ar-C}\equiv\text{N}$ .

Dinitro-2,4 phénylhydrazone -  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_6$ ,  $M = 458,38$ .

Obtenue dans l'éthanol absolu, très bon rendement.

Cristaux rouge-orangé,  $F = 325-6^\circ$  (rec. dans la pyridine).

Analyse  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_6$  : Calc. % : N 18,33 ; Tr. % : 18,00.

Bis (cyano-2' nitro-4' styryl)-1,3 benzène (XLV),  $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ ,  
 $M = 422,38$ .

Purifié par passage de sa solution toluénique dans une colonne d'alumine activée par chauffage à  $110^\circ$  pendant 1/2 heure (diamètre 10 mm, longueur 120 mm) ; Rdt = 15-20 %.

Cristaux jaunes,  $F_{inst.} = 252^{\circ} ; 243^{\circ}$  (montée lente).

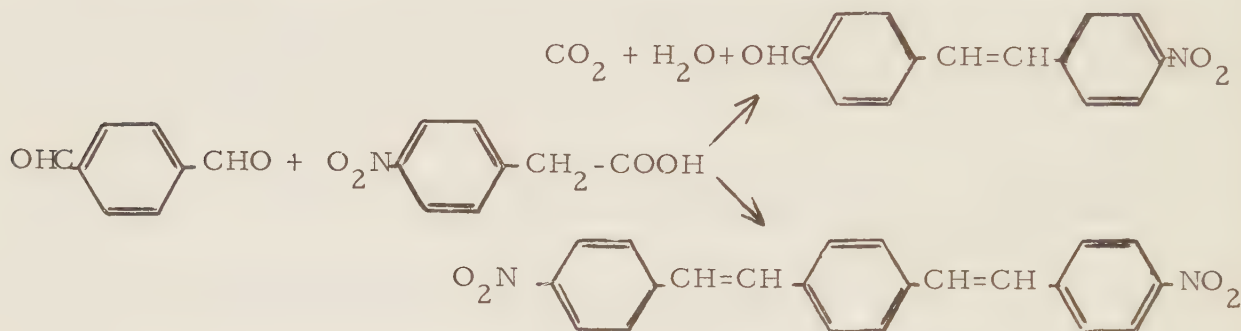
Analyse  $C_{24}H_{14}N_4O_4$  : Calc. % : N 13,27 ; Tr. % : 13,38.

Spectre I. R. - (en dispersion dans KBr) - N° 7 page 123 .

Bande à  $964\text{ cm}^{-1}$  : due à la vibration de déformation dans l'espace de C-H dans l'enchaînement  $CH=CH$  trans.

$1345$  et  $1507\text{ cm}^{-1}$  : dues aux vibrations de valence de  $Ar-NO_2$ .

9 - Action de l'acide paranitrophénylacétique sur le téréphtalaldéhyde.



Durée de la réaction : 1 h 40.

+ 2  $CO_2$  + 2  $H_2O$

Le rendement en produit brut est de 35 %.

Aldéhyde (nitro-4' styryl)-4 benzoïque (XLVI) ,  $C_{15}H_{11}NO_3$ , M = 253,23.

Cristaux jaunes,  $F = 225-6^{\circ}$  (alcool) ; Rdt = 25 %.

Analyse  $C_{15}H_{11}NO_3$  : Calc. % : N 5,53 ; Tr. % : 5,44.

Spectre I. R. - (en dispersion dans KBr)

$970\text{ cm}^{-1}$  : due à la vibration de déformation dans l'espace de C-H dans l'enchaînement  $CH=CH$  trans.

$1335$  et  $1505\text{ cm}^{-1}$  : dues aux vibrations de valence de  $Ar-NO_2$ .

$1690\text{ cm}^{-1}$  : due à la vibration de valence de  $C=O$  dans  $Ar-CHO$ .

Phénylhydrazone -  $C_{21}H_{17}N_3O_2$ , M. = 343,37.

Préparée dans l'acide acétique à  $100^\circ$  ; Rdt = 80 %.

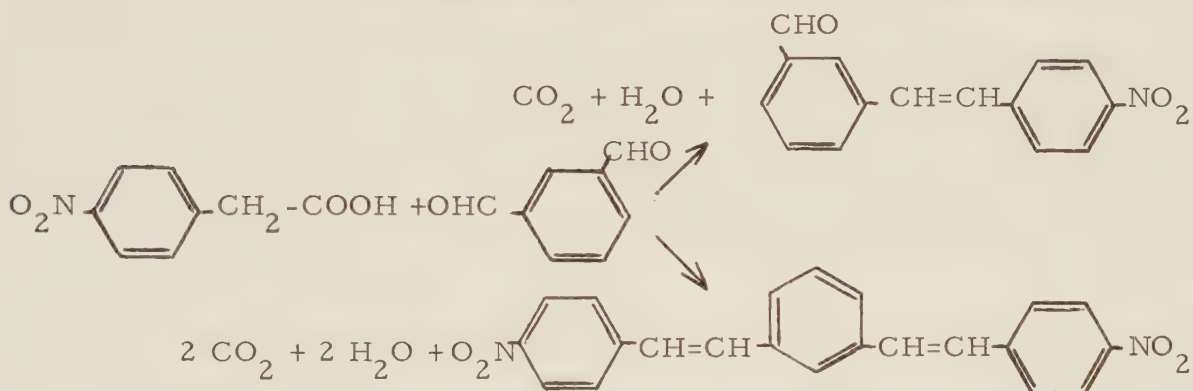
Tablettes rose-saumon, F =  $233^\circ$ .

Analyse :  $C_{21}H_{17}N_3O_2$  : Calc. % : N 12,25 ; Tr. % : 12,17.

Bis (Nitro-4' styryl)-1,4 benzène (XLVII).

Cristaux jaune-orangé ; F =  $280^\circ$ , en accord avec la littérature (35) ; Rdt = 10 %.

10 - Action de l'acide paranitrophénylacétique sur l'isophtalaldéhyde.



Durée de la réaction : 1 heure.

Rendement en mélange des deux produits : 30 %.

On sépare les deux constituants par différence de solubilité dans l'alcool à 80 %.

Aldéhyde (nitro-4' styryl)-3 benzoïque (XLVIII),  $C_{15}H_{11}NO_3$ , M = 253,23.

Cristaux jaune clair ; F =  $135^\circ$  (bain de mercure). Recristallisé dans l'alcool à 80 %. Rdt = 15 %.

Analyse  $C_{15}H_{11}NO_3$  : Calc. % : N 5,53 ; Tr. % : 5,40.

Spectre I.R. - (en dispersion dans KBr)

$965\text{ cm}^{-1}$  : due à la vibration de déformation dans l'espace de C-H dans l'enchaînement CH=CH trans.

1340 et 1505  $\text{cm}^{-1}$  : dues aux vibrations de valence de  $\text{Ar-NO}_2$ .  
 1690  $\text{cm}^{-1}$  : due à la vibration de valence de  $\text{C=O}$  dans  $\text{Ar-CHO}$ .

Phénylhydrazone-  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ , M. = 343,37.

Obtenue dans l'acide acétique à 100°. Recristallisée dans l'acide acétique à 80 %. Rdt = 70 %.

Aiguilles rouges, F = 183°.

Analyse :  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$  : Calc. % : C 73,45 H 4,99 N 12,24  
 Tr. : 73,30 5,15 12,36.

Bis (nitro-4' styryl)-1,3 benzène (XLIX),  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ , M = 372,36.

Cristaux jaunes, F = 274° (pyridine, acide acétique).

Par chromatographie sur alumine G (Merck) en couche mince dans le chloroforme, nous n'avons obtenu qu'une seule tache,  $R_f = 0,80$ .

FRIEDRICH et HENNING (36) indiquent un point de fusion de 242-5° pour le produit synthétisé par action du bromure de triphényl (nitro-4 benzyl) phosphonium sur l'isophtalaldéhyde.

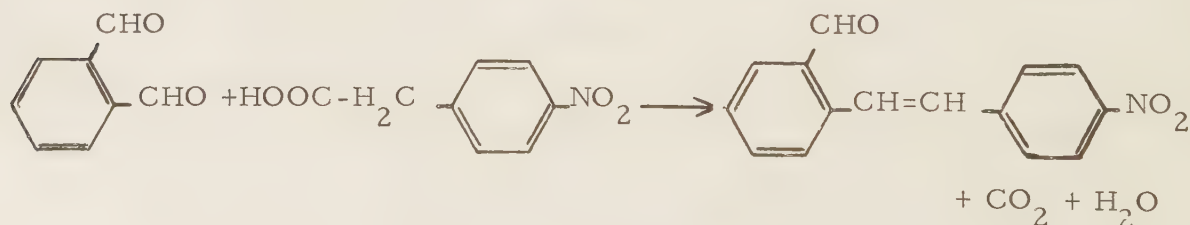
Analyse  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$  : Calc. % : C 70,96 H 4,33 N 7,52  
 Tr. : 70,82 4,44 7,57

Spectre I.R. - (en dispersion dans KBr) (voir page 96).

970  $\text{cm}^{-1}$  : due à la vibration de déformation dans l'espace de C-H dans l'enchaînement  $\text{CH=CH trans}$ .

1338 et 1502  $\text{cm}^{-1}$  : dues aux vibrations de valence de  $\text{Ar-NO}_2$ .

# 11 - Action de l'acide paranitrophénylacétique sur l'orthophtalaldéhyde.



Durée de la réaction : 1 heure.

On n'obtient que le produit de monocondensation entièrement soluble dans l'alcool.

Aldéhyde (nitro-4' styryl)-2 benzoïque (L) ,  $C_{15}H_{11}NO_3$ , M. = 253,23.

Cristaux jaune très pâle, F = 132° (bain de mercure).

Recristallisé dans l'alcool 95° G.L. (3 g/100 cm<sup>3</sup>) ; Rdt = 50%.

Analyse  $C_{15}H_{11}NO_3$  : Calc. % : C 71,14 H 4,37  
Tr. : 71,18 4,48.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone -  $C_{21}H_{15}N_5O_6$ , M. = 433,37.

Préparée dans le méthanol. Rendement quantitatif. Recristallisée dans l'acide acétique. Cristaux rouge vif, F = 276-8°.

Analyse :  $C_{21}H_{15}N_5O_6$  : Calc. % : N 16,17 ; Tr. % : 16,05.

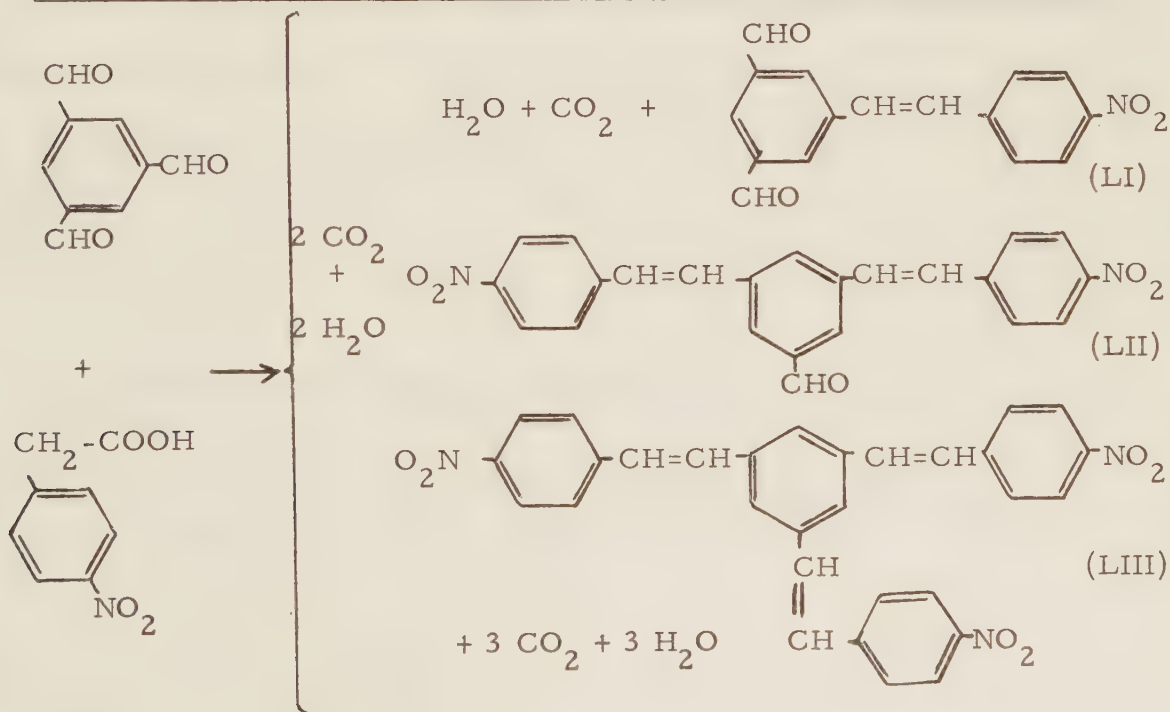
Spectre I. R. - (en dispersion dans KBr)

962 cm<sup>-1</sup> : due à la vibration de déformation dans l'espace de C-H dans l'enchaînement CH=CH trans.

1340 et 1512 cm<sup>-1</sup> : dues aux vibrations de valence de Ar-NO<sub>2</sub>.

1695 cm<sup>-1</sup> : due à la vibration de valence de C=O dans Ar-CHO.

12 - Action de l'acide paranitrophénylacétique sur l'aldéhyde trimésique.



En utilisant des quantités équimoléculaires d'acide et d'aldéhyde, la durée du chauffage étant de 30 minutes, on obtient un rendement en produit brut de 25 %. Une partie est soluble dans l'alcool bouillant, et la solution alcoolique laisse cristalliser par refroidissement le produit monocondensé. En augmentant la quantité d'acide, nous avons effectué d'autres réactions et nous avons isolé deux produits. L'un d'eux, fondant entre 420 et 430°, possède un spectre I. R. ne comportant plus de bande C=O (LIII) mais l'analyse n'est pas acceptable. Il en est de même du produit présumé de dicondensation, fondant vers 336° (LII) dont le spectre I. R. présente encore la bande C=O, mais dont l'analyse n'est pas correcte. Le seul produit isolé avec quelque certitude est le produit de monocondensation.

(Nitro-4' styryl)-5 isophtalaldéhyde (LI),  $C_{16}H_{11}NO_4$ ,  $M = 281,26$ .

Cristaux jaune clair,  $F = 256^\circ$  (acide acétique - toluène).

La solution toluénique (0,2 g / 100 cm<sup>3</sup>) est passée dans une colonne d'alumine Prolabo (activée par chauffage à 110° pendant 1 heure), (diamètre : 8 mm ; longueur : 125 mm). Rdt = 15 %.

|                              |           |   |       |   |      |   |       |
|------------------------------|-----------|---|-------|---|------|---|-------|
| Analyse $C_{16}H_{11}NO_4$ : | Calc. % : | C | 68,32 | H | 3,94 | N | 4,98  |
|                              | Tr.       | : | 67,85 |   | 4,09 |   | 4,99. |

Spectre I. R. - (en dispersion dans KBr)

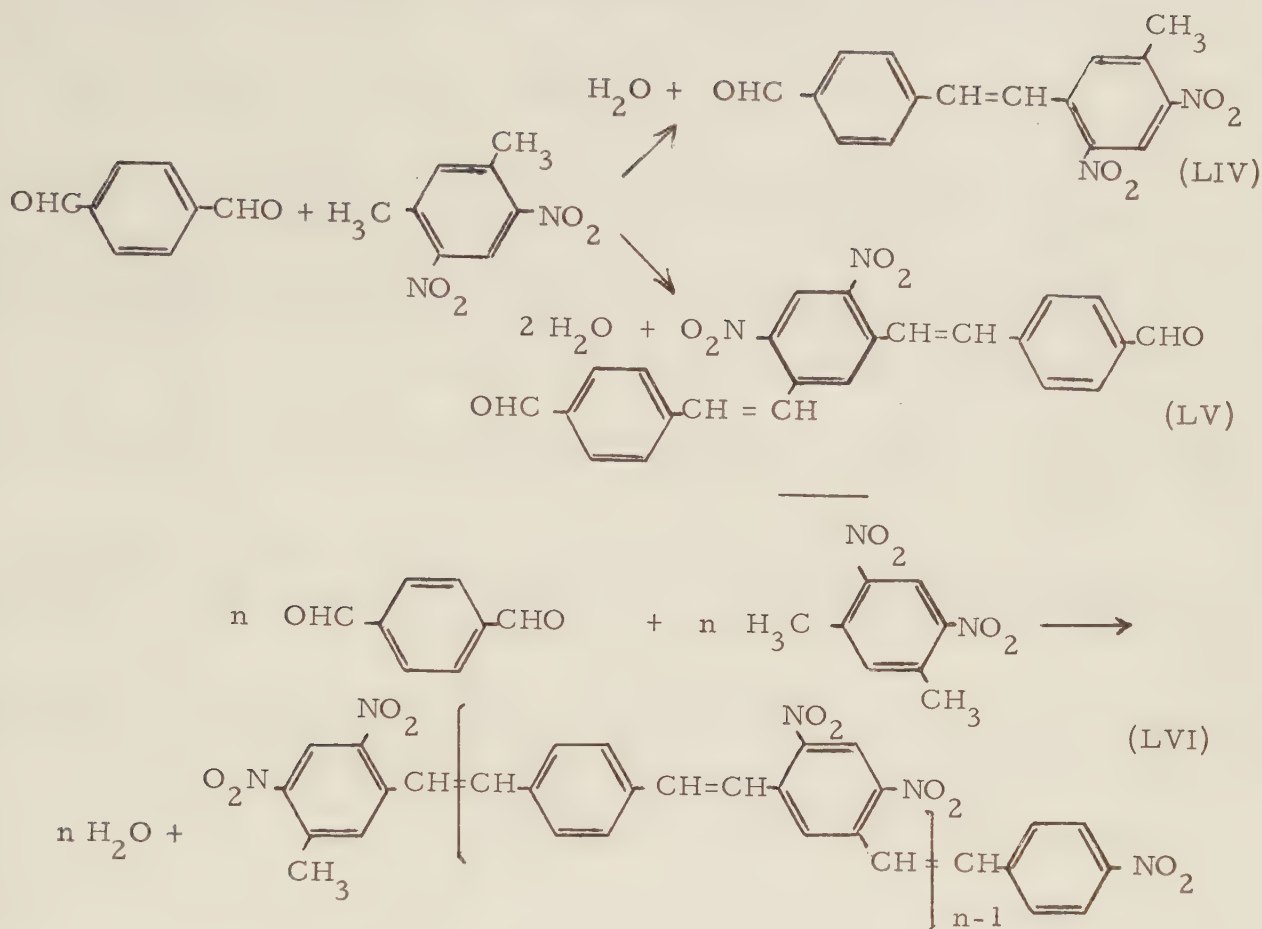
968 cm<sup>-1</sup> : due à la vibration de déformation dans l'espace de C-H dans l'enchaînement CH=CH trans

1345 et 1505 cm<sup>-1</sup> : dues aux vibrations de valence de Ar-NO<sub>2</sub>.

1695 cm<sup>-1</sup> : due à la vibration de valence de C=O dans Ar-CHO (intense).

### 13 - Action du dinitro-4,6 métaxylène sur le téréphtalaldéhyde.

Ces deux composés, présentant une difonctionnalité, réagissent l'un sur l'autre en donnant un produit de polycondensation linéaire .



Si on effectue cette réaction en milieu fondu pendant trois heures à  $150^\circ$ , avec des quantités équimoléculaires de réactifs, on obtient un produit brun foncé, dont le point de fusion peu net dépasse  $400^\circ$ . Si on fait varier le temps de réaction, la couleur du produit brut évolue du brun-rouge au noir (de 1 h 30 à 7 h). Ce composé serait le produit de polycondensation (LVI). Nous n'avons pu le purifier par cristallisation.

Nous avons cherché à obtenir des produits de mono- et dicon- densation en effectuant la réaction en milieu pyridinique en utilisant les proportions adéquates de réactifs ; nous avons obtenu avec de mauvais rendements deux produits :

- l'un rouge, fondant vers  $260^\circ$  ;
- l'autre brun rouge, fondant vers  $335^\circ$ .

Malgré plusieurs purifications par passage des solutions acé- toniques sur alumine, le premier composé n'a pas donné d'analyse satis-

faisante. Il semble cependant qu'il s'agisse du (méthyl-5' dinitro-2', 4' styryl)-4 benzaldéhyde (LIV).

Analyse  $C_{16}H_{12}N_2O_5$  : Calc. % : N 8,97 ; Tr. % : 8,58.

La dinitro-2,4 phénylhydrazone se prépare très facilement, mais les résultats de l'analyse ne sont pas satisfaisants.

Le second produit, qu'il a été impossible de recristalliser, possède un taux d'azote permettant de penser qu'il s'agit surtout de Bis(formyl-4' styryl)-1,3 dinitro-4,6 benzène (LV).

Analyse  $C_{24}H_{16}N_2O_6$  : Calc. % : N 6,54 ; Tr. % : 6,70.

Mais, par chromatographie en couche mince sur alumine G (Merck) dans le chloroforme, on obtient une tache très étendue et plusieurs autres, moins nettes, possédant un  $R_f$  inférieur.

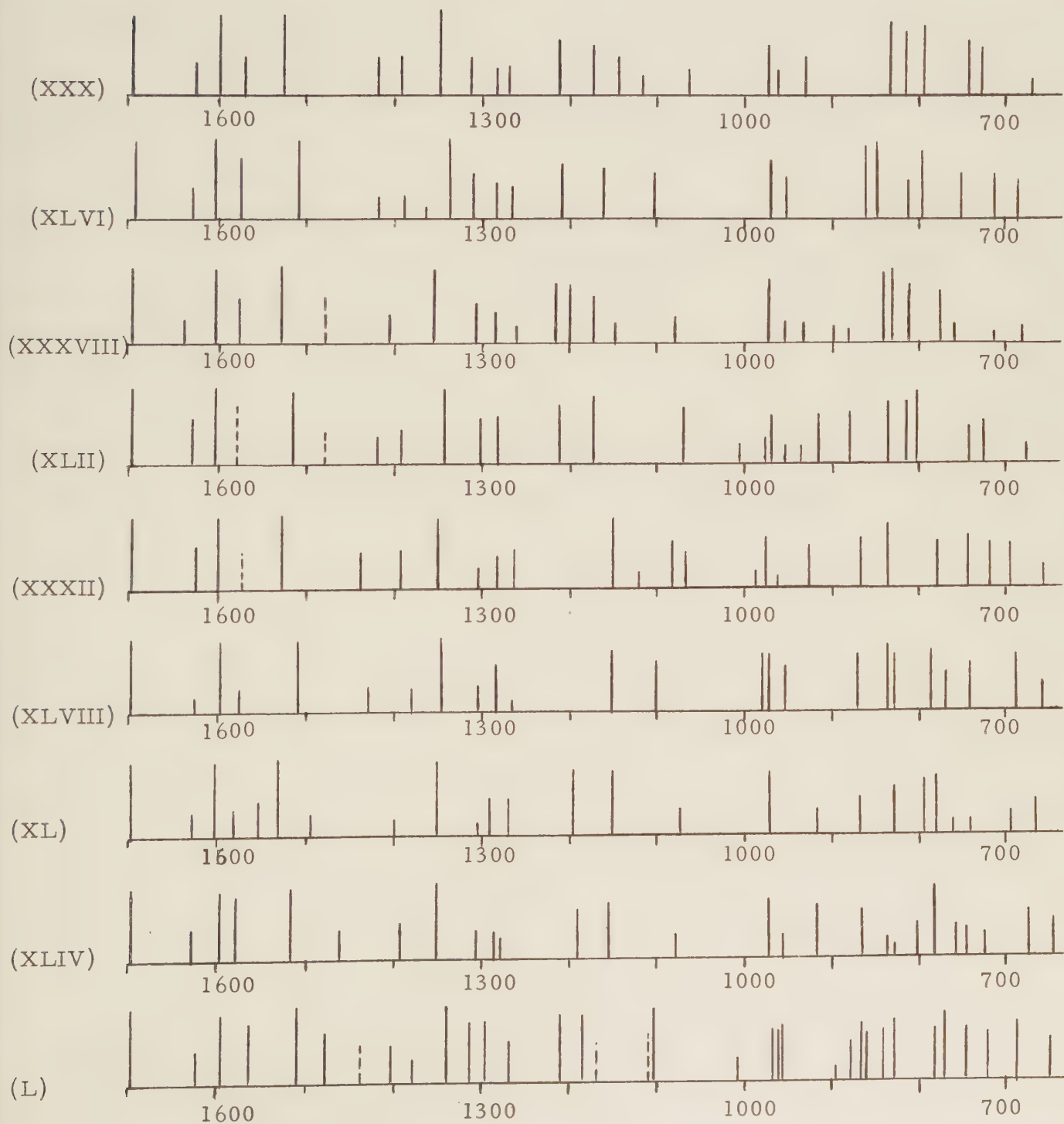
Ces produits présentent un spectre dans l'infrarouge possédant la bande C=O caractéristique du groupement Ar-CHO vers  $1700\text{ cm}^{-1}$ .

L'ensemble de ces résultats ne nous permet donc pas de conclure avec certitude à la structure de ces composés.

---

SPECTRES INFRAROUGES DES STYRYLBENZALDEHYDES SUBSTITUES.

(Région  $1700-650\text{ cm}^{-1}$ ).





CHAPITRE III .

ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES  
DES ALDEHYDES STYRYLBENZOIQUES .

---



A - ACTION DE L'AIR SUR LES NITROSTYRYLBENZALDEHYDES.

L'aldéhyde benzoïque est très sensible à l'action oxydante de l'air et sa transformation en acide benzoïque se fait en absence de catalyseur et à température ordinaire.

Dans l'espoir de préparer des acides styrylbenzoïques, nous avons cherché à oxyder ces aldéhydes par l'air. En fait, les deux essais effectués ont été négatifs:

- Par passage d'air préchauffé à 100° dans une solution acétique à 100° de (dinitro-2',4' styryl)-4 benzaldéhyde contenant 0,1 % de sulfate de manganèse comme catalyseur, la réaction dure 10 heures, sans résultats.

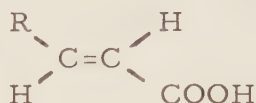
- Par exposition à l'air à la température ordinaire d'une mince couche de cet aldéhyde pendant une année, ses caractéristiques physiques restent inchangées, alors que dans les mêmes conditions, quelques jours suffisent à transformer le benzaldéhyde en acide benzoïque.

---

## B - ACTION DE L'ACIDE MALONIQUE SUR LES NITROSTYRYL-BENZALDEHYDES.

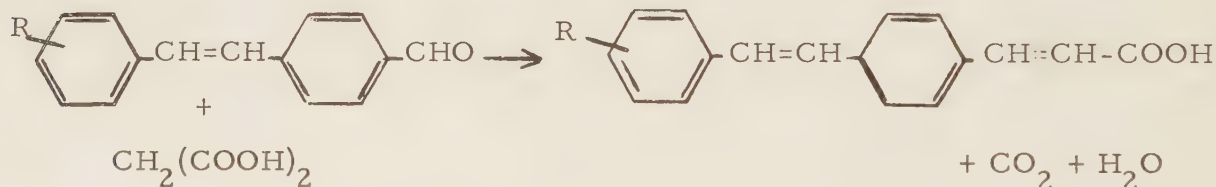
### PARTIE THEORIQUE.

Les acides du type :



acides acryliques  $\beta$ -substitués trans, sont très aisément préparés en condensant les aldéhydes avec l'acide malonique, en solution dans la pyridine anhydre en présence de pipéridine, selon KNOEVENAGEL et DOEBNER(37).

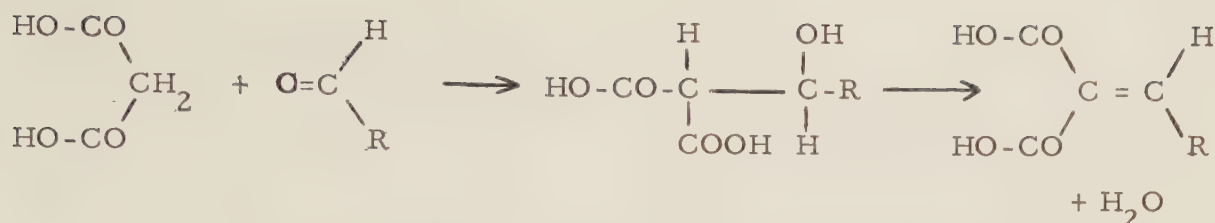
Nous avons appliqué cette réaction aux aldéhydes nitrostyryl-benzoïques substitués, en vue de préparer les acides nitrostyryl-cinnamiques correspondants :



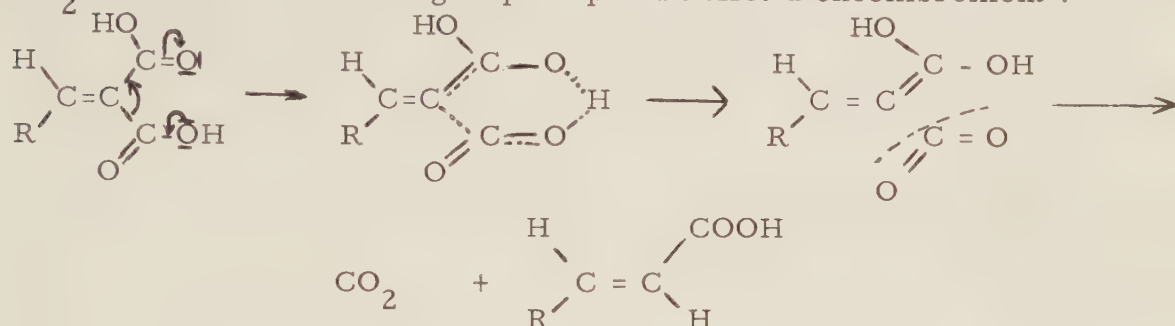
L'acide parastyrylcinnamique a été synthétisé récemment par CAVALLINI et MASSARINI (38) (39) (40) de trois manières différentes et en particulier par la réaction de DOEBNER (39). Ils ont opéré en milieu alcoolique et le catalyseur a été la pyridine. Les rendements ont atteint 60 %.

Cette réaction s'effectuerait selon le mécanisme suivant :

Il s'agit d'une condensation aldolique dont le premier stade est vraisemblablement la déshydratation :



Le second stade, la décarboxylation est stéréospécifique et  $\text{CO}_2$  s'élimine du côté du groupe R par un effet d'encombrement :



Par spectrographie infra-rouge, nous avons vérifié sur les acides obtenus la structure trans de la double liaison formée. Les acides préparés lors de cette condensation possèdent donc deux liaisons éthyléniques  $\text{CH}=\text{CH}$  trans. Nous avons ainsi observé vers  $955\text{-}990\text{ cm}^{-1}$  deux bandes très voisines :

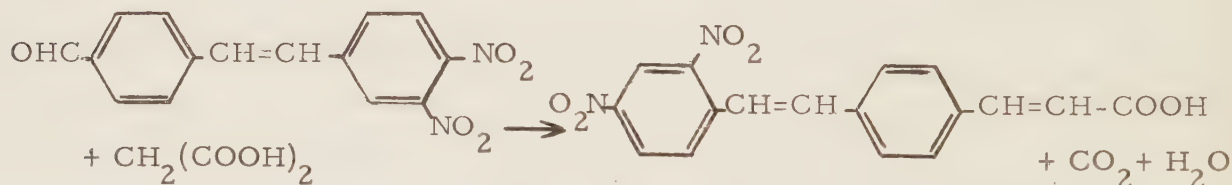
- l'une vers  $960\text{ cm}^{-1}$ , due à la vibration de déformation dans l'espace de C-H dans  $\text{CH}=\text{CH}$  trans ;

- l'autre vers  $980\text{ - }990\text{ cm}^{-1}$ , due à la vibration de déformation dans l'espace de CH dans l'enchaînement  $\text{CH}=\text{CH}$  trans, conjugué avec le groupement carbonyle de l'acide.

## PARTIE EXPERIMENTALE.

Dans un ballon tricol de 50 cm<sup>3</sup>, avec agitation centrale, thermomètre et réfrigérant ascendant terminé par un compte-bulles, on introduit 0,02 mole d'aldéhyde styrylbenzoïque, 0,025 mole (2,66 g) d'acide malonique et 15 cm<sup>3</sup> de pyridine anhydre. On agite, chauffe au bain-marie à 100° et coule 0,5 cm<sup>3</sup> de pipéridine. La réaction démarre d'elle-même, sinon on chauffe pendant quelques secondes à reflux. On laisse réagir jusqu'à la fin du dégagement gazeux à 100° et on termine la réaction par un chauffage à reflux (120°) pendant 1 heure. En général, l'acide cinnamique précipite seul par refroidissement ; sinon, on ajoute 1 goutte d'acide chlorhydrique et la précipitation s'effectue immédiatement. Le précipité est filtré, essoré, lavé à l'éther anhydre et séché sous vide à 100°. On le recristallise ensuite dans un solvant approprié (acide acétique, pyridine, etc ....).

### 1 - Aldéhyde (dinitro-2',4' styryl)-4 benzoïque.



Durée de la réaction : 1 h 30, et 1 h de reflux.

Recristallisé dans l'acide acétique. Rdt = 80 %.

Acide (dinitro-2',4' styryl)-4 cinnamique (LVII), C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, M. = 340,28.

Cristaux jaune-orangé, F = 282°.

Analyse C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> : Calc. % : C 60,00 H 3,55 N 8,23  
Tr. : 59,60 3,53 8,21.

Spectre I. R. - (en dispersion dans KBr)

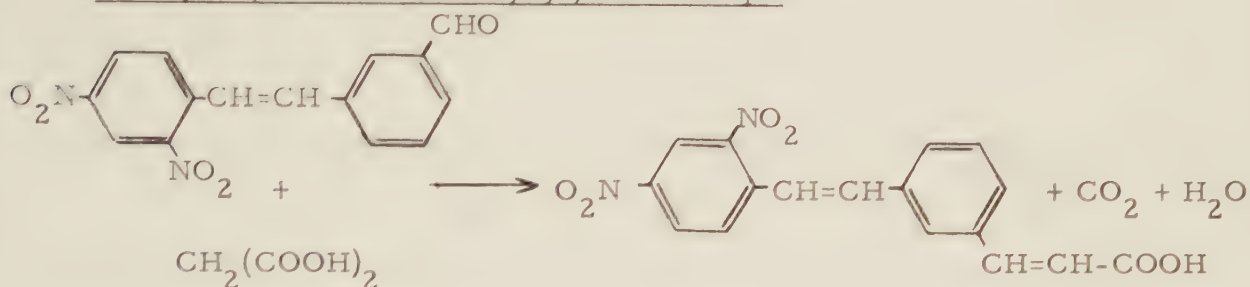
961 cm<sup>-1</sup> : due à la vibration de déformation dans l'espace de C-H dans l'enchaînement CH=CH trans et à 985 cm<sup>-1</sup> dans l'enchaî-

nement CH=CH trans conjugué avec C=O.

1345 et 1520-30  $\text{cm}^{-1}$  : dues aux vibrations de valence de Ar-NO<sub>2</sub>.

1690  $\text{cm}^{-1}$  : due à la vibration de valence de C=O dans -COOH conjugué.

2 - Aldéhyde (dinitro-2',4' styryl)-3 benzoïque



Durée de la réaction : 2 h 30.

Recristallisé dans l'acide acétique. Rdt = 75-80 %.

Acide (dinitro-2',4' styryl)-3 cinnamique (LVIII), C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, M = 340,28.

Cristaux jaune d'or ; F = 246°.

Analyse : C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> : Calc. % : C 60,00 H 3,55  
Tr. : 59,88 3,77.

Spectre I. R. - (en dispersion dans KBr)

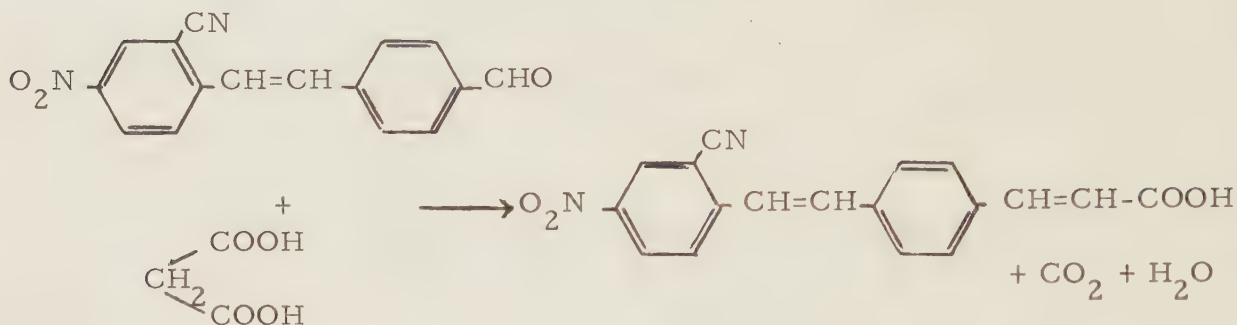
963  $\text{cm}^{-1}$  : due à la vibration de déformation dans l'espace de C-H dans l'enchaînement CH=CH trans.

983  $\text{cm}^{-1}$  : même vibration, mais dans l'enchaînement CH=CH trans conjugué avec C=O.

1345 et 1525  $\text{cm}^{-1}$  : dues aux vibrations de valence de Ar-NO<sub>2</sub>.

1695  $\text{cm}^{-1}$  : due à la vibration de valence de C=O dans COOH conjugué.

3 - Aldéhyde (cyano-2' nitro-4' styryl)-4 benzoïque



Durée de la réaction : 2 h 30.

Recristallisé dans l'acide acétique (0,8 g/100 cm<sup>3</sup>) et la pyridine ; Rdt = 95 %.

Acide (cyano-2' nitro-4' styryl)-4 cinnamique (LIV), C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, M = 320,29.

Cristaux jaunes, F = 297-98° (pyridine).

Analyse C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Calc. % : N 8,75 ; Tr. % : N 8,84.

Spectre I. R. - (en dispersion dans KBr).

960 cm<sup>-1</sup> : due à la vibration de déformation dans l'espace de C-H dans l'enchaînement CH=CH trans.

986 cm<sup>-1</sup> : due à la même vibration, mais pour CH=CH trans conjugué avec C=O.

1352 et 1515 cm<sup>-1</sup> : dues aux vibrations de valence de Ar-NO<sub>2</sub>.

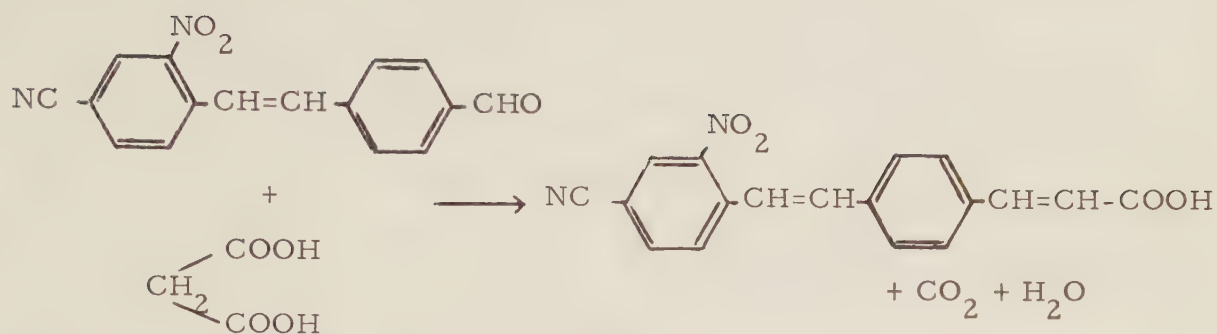
1690 cm<sup>-1</sup> : due à la vibration de valence de C=O pour COOH conjugué.

2230 cm<sup>-1</sup> (faible) : due à la vibration de valence de C≡N dans Ar-CN.

4 - Aldéhyde (cyano-4' nitro-6' styryl)-4 benzoïque

Durée de la réaction : 3 heures.

Recristallisé dans la pyridine ; Rdt = 95 %.



Acide (cyano-4' nitro-6' styryl)-4 cinnamique (LX),  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $M = 320, 29$ .

Aiguilles jaune vif ;  $F = 333^\circ$ .

Analyse  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$  : Calc. % : N 8,75 ; Tr. % : 8,75.

Spectre I. R. - (en dispersion dans KBr).

$963\text{ cm}^{-1}$  : due à la vibration de déformation dans l'espace de C-H dans l'enchaînement CH=CH trans non conjugué.

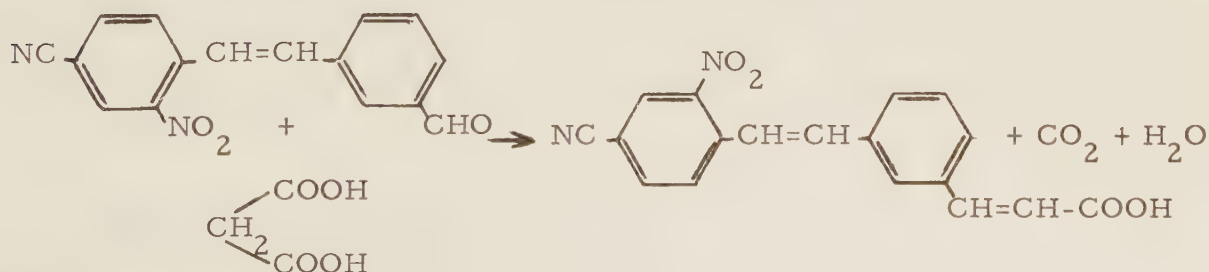
$980\text{ cm}^{-1}$  (épaulement) : même vibration pour CH=CH trans conjugué avec C=O.

$1345$  et  $1525\text{ cm}^{-1}$  : dues aux vibrations de valence de Ar- $\text{NO}_2$ .

$1680\text{ cm}^{-1}$  : due à la vibration de valence de C=O dans COOH conjugué.

$2225\text{ cm}^{-1}$  : due à la vibration de valence de  $\text{C} \equiv \text{N}$  dans Ar-CN.

5 - Aldéhyde (cyano-4' nitro-6' styryl)-3 benzoïque



Durée de la réaction : 3 heures.

Recristallisé dans l'acide acétique et la pyridine. Rdt = 60 %.

Acide (cyano-4' nitro-6' styryl)-3 cinnamique (LXI),  $C_{18}H_{12}N_2O_4$ ,  $M = 320,29$

Cristaux jaune clair ;  $F = 328^\circ$ .

Malgré plusieurs recristallisations, nous n'avons pu obtenir qu'une analyse médiocre.

Analyse :  $C_{18}H_{12}N_2O_4$  : Calc. % : C 67,50 H 3,78 N 8,75  
Tr. : 66,79 3,77 8,44.

Spectre I. R. - (en dispersion dans KBr)

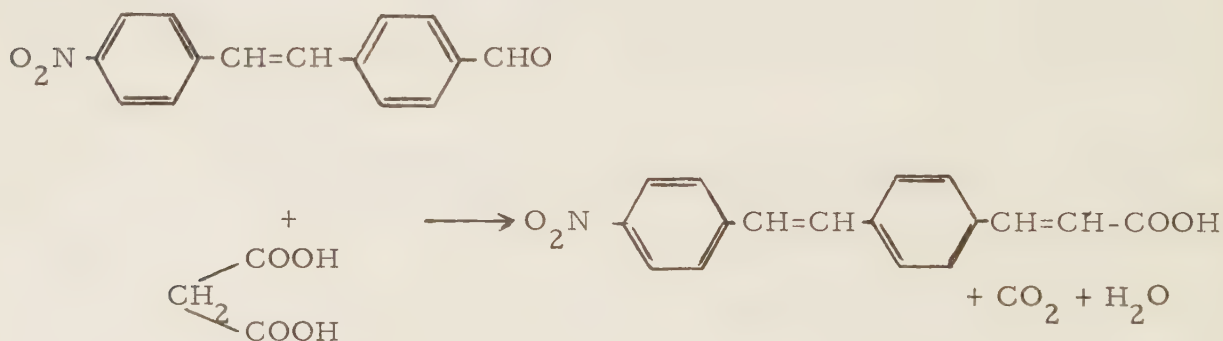
966 et  $985\text{ cm}^{-1}$  : dues, la première, à la vibration de déformation dans l'espace de C-H dans l'enchaînement  $CH=CH$  trans, l'autre dans  $CH=CH$  trans conjugué avec  $C=O$  de  $COOH$ .

$1350$  et  $1525\text{ cm}^{-1}$  : dues aux vibrations de valence de  $Ar-NO_2$ .

$1695\text{ cm}^{-1}$  : due à la vibration de valence de  $C=O$  dans  $COOH$  conjugué.

$2235\text{ cm}^{-1}$  : due à la vibration de valence de  $C\equiv N$  dans  $Ar-CN$ .

6 - Aldéhyde (paranitrostyryl)-4 benzoïque.



Durée de la réaction : 3 h + 30 minutes à reflux.

Recristallisé dans le diméthylformamide et l'acide acétique ;  
Rdt = 97 %.

Acide (paranitrostyryl)-4 cinnamique (LXII),  $C_{17}H_{13}NO_4$ ,  $M = 295,26$ .

Cristaux jaune clair ;  $F = 340-2^\circ$  (décomposition).

Analyse  $C_{17}H_{13}NO_4$  : Calc. % : N 4,74 ; Tr. % : 4,63.

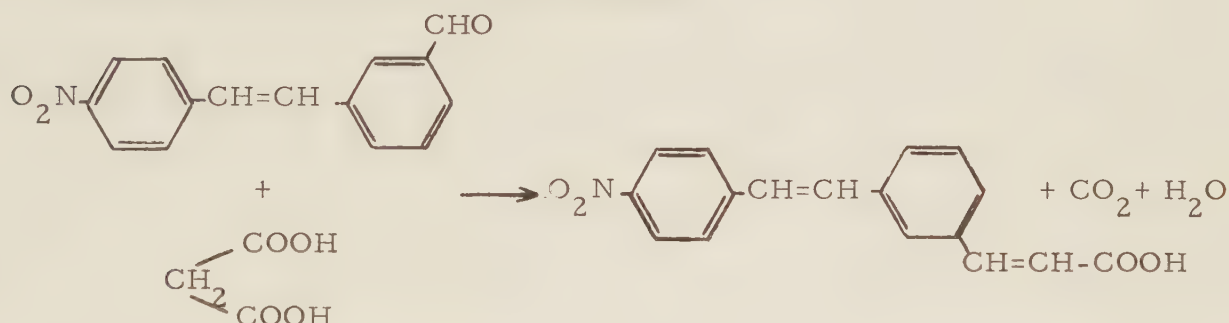
Spectre I. R. - (en dispersion dans KBr)

960 et  $977\text{ cm}^{-1}$  : dues, la première, à la vibration de déformation dans l'espace de C-H dans l'enchaînement CH=CH trans, la deuxième, dans l'enchaînement CH-CH trans, conjugué avec C=O.

1338 et  $1510\text{ cm}^{-1}$  : dues aux vibrations de valence de Ar-NO<sub>2</sub>.

$1683\text{ cm}^{-1}$  : due à la vibration de valence de C=O dans COOH conjugué.

7 - Aldéhyde (paranitrostyryl)-3 benzoïque



Durée de la réaction : 1 h 30. On dilue avec le même volume d'eau pour produire la précipitation.

Recristallisé dans l'acide acétique. Rdt = 65 %.

Acide (paranitrostyryl)-3 cinnamique (LXIII),  $C_{17}H_{13}NO_4$ ,  $M = 295,26$ .

Cristaux jaune clair,  $F = 274^\circ$ .

Analyse  $C_{17}H_{13}NO_4$  : Calc. % : C 69,14 H 4,44  
Tr. : 68,93 4,50.

Spectre I. R. - (en dispersion dans KBr) - N° 8 page 123 .

965 et  $988\text{ cm}^{-1}$ , dues, la première, à la vibration de déformation dans l'espace de C-H dans l'enchaînement CH=CH trans, la

seconde dans CH=CH trans conjugué avec C=O.

1341 et 1515  $\text{cm}^{-1}$  : dues aux vibrations de valence de Ar-NO<sub>2</sub>.

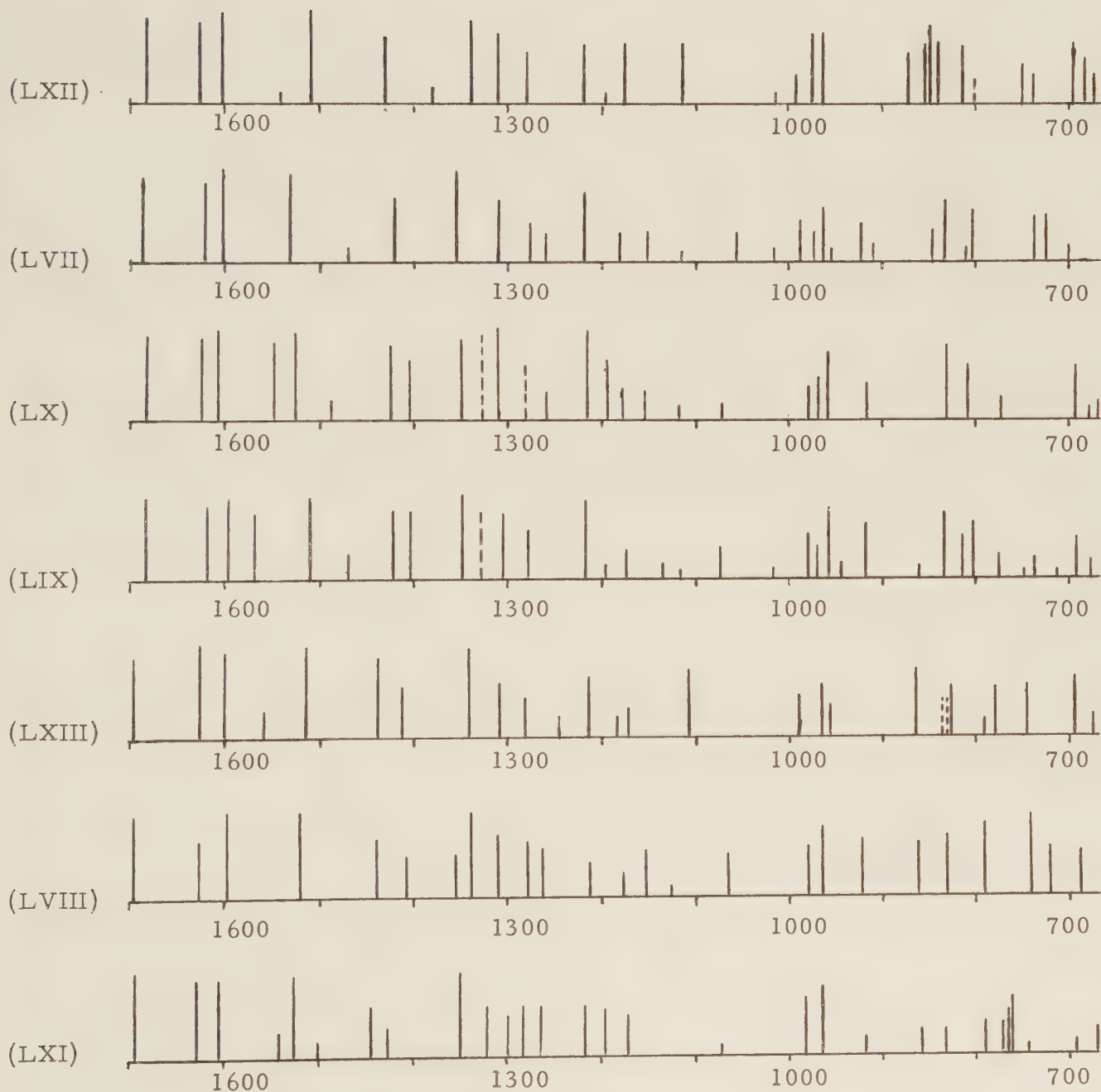
1697  $\text{cm}^{-1}$  : due à la vibration de valence de C=O dans COOH  
conjugué.

---

SPECTRES INFRAROUGES DES ACIDES STYRYLCINNAMIQUES

SUBSTITUES.

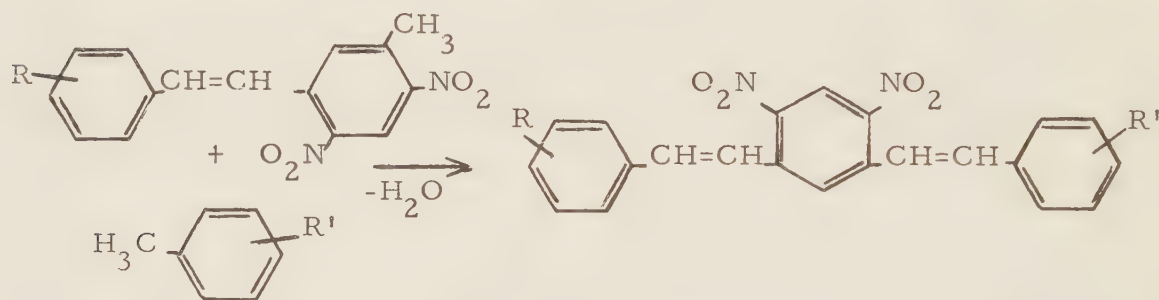
(Région  $1700-670\text{ cm}^{-1}$ ).



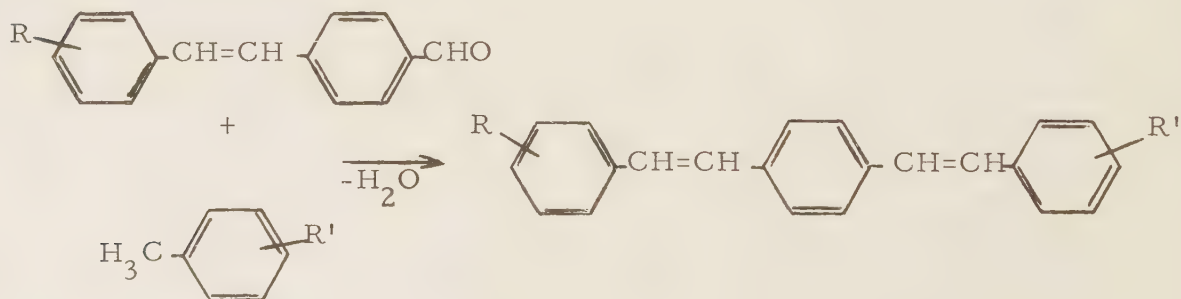
## C - PREPARATION DES DISTYRYLBENZENES DISSYMETRIQUES.

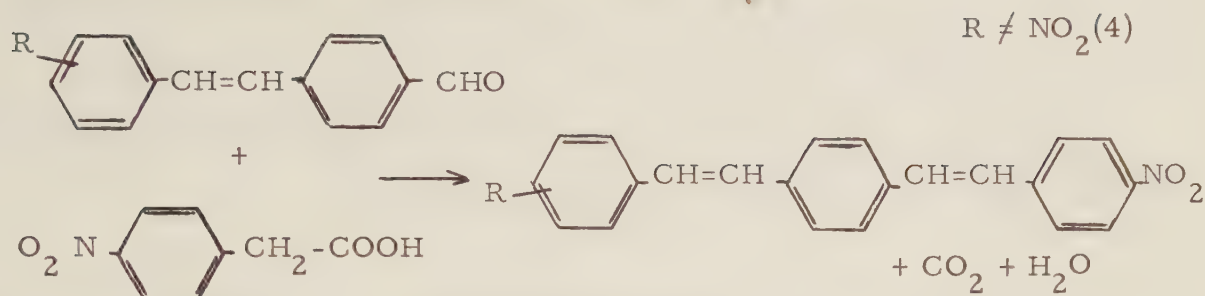
La préparation des distyrylbenzènes substitués dissymétriques n'a pas été effectuée à notre connaissance. Nous avons deux possibilités de résoudre ce problème :

a) soit la condensation d'un méthyl-3 dinitro-4, 6 stilbène substitué sur un aldéhyde benzoïque portant une substitution différente de celle du stilbène. En effet, les méthyl-3 dinitro-4, 6 stilbènes substitués possèdent un groupement méthyle activé par deux groupements nitro en position 2 et 4, et la condensation avec les aldéhydes aromatiques semblait réalisable. En fait, il nous a été impossible de réaliser une telle condensation.



b) soit la condensation d'un aldéhyde styrylbenzoïque substitué sur un toluène activé ou sur l'acide paranitrophénylacétique, à condition que le substituant de ces réactifs soit différent de celui de l'aldéhyde





Nous avons, grâce à ce procédé, effectué la synthèse de tous les paradistyrylbenzènes dissymétriques possibles à partir de nos produits de départ, alors que nous n'avons pu obtenir, avec une analyse acceptable, qu'un seul métadistyrylbenzène dissymétrique.

La réactivité des aldéhydes parastyrylbenzoïques est sensiblement la même quelles que soient la position et l'activité des substituants, étant donné leur éloignement du groupement aldéhyde réactif. Par contre, il n'en est pas de même des toluènes activés qui présentent de grandes différences de réactivité. Le dinitro-2,4 toluène possède une réactivité supérieure aux autres toluènes activés utilisés et à l'acide paranitrophénylacétique. Aussi, quand cela était possible, nous avons fait réagir le dinitro-2,4 toluène sur un styrylbenzaldéhyde substitué, plutôt que de faire réagir le (dinitro-2',4' styryl) benzaldéhyde sur un toluène activé ou sur l'acide paranitrophénylacétique.

En effectuant la synthèse du (dinitro-2',4' styryl)-1 (cyano-4'' nitro-6'' styryl)-4 benzène des deux manières, les résultats ont été les suivants :

- dinitro-2,4 toluène + aldéhyde (cyano-4' nitro-6' styryl)-4 benzoïque . Durée de la réaction : 30 minutes ; Rdt = 95 %.

- cyano-4 nitro-6 toluène + (dinitro-2',4' styryl)-4 benzaldéhyde : Durée de la réaction : 5 heures ; Rdt = 33 %.

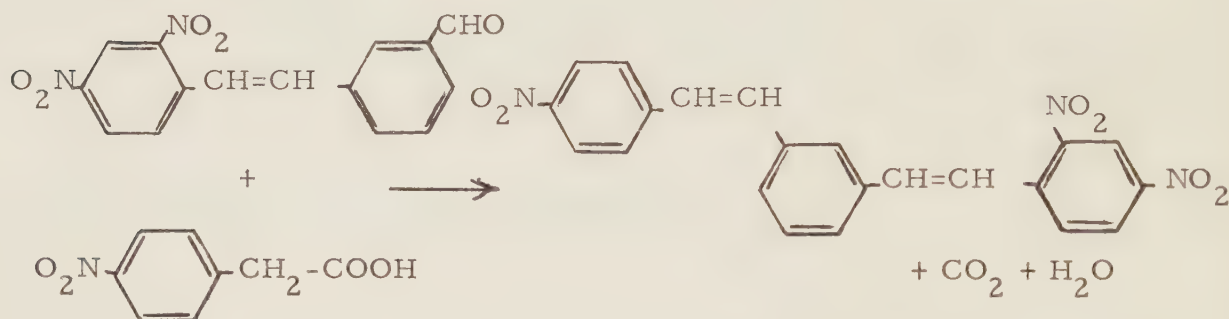
Ces résultats confirment ceux du premier chapitre au sujet de la préparation des stilbènes substitués.

#### Mode opératoire -

Dans un ballon de 25 cm<sup>3</sup>, surmonté d'un réfrigérant ascendant, on introduit 0,02 mole de réactifs et 8 cm<sup>3</sup> de pyridine anhydre. On

chauffe et quand le reflux est atteint, on coule 0,2 cm<sup>3</sup> de pipéridine. On laisse réagir à reflux pendant un certain temps. Parfois, le produit de la réaction précipite. On refroidit une quinzaine d'heures à - 5°, filtre les cristaux obtenus, les lave à l'éther anhydre, puis à l'alcool bouillant pour éliminer les réactifs de départ, et les sèche sous vide à 100°. On recristallise ensuite dans un solvant approprié.

1 - Action de l'acide paranitrophénylacétique sur le (dinitro-2',4' styryl)-3 benzaldéhyde.

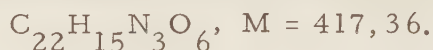


Durée de la réaction : 30 mn (fin du dégagement de CO<sub>2</sub>).

Rdt = 20 %.

Recristallisé dans la pyridine.

(Nitro-4' styryl)-1(dinitro-2'',4'' styryl)-3 benzène (LXIV)



Cristaux jaunes, F = 242°.

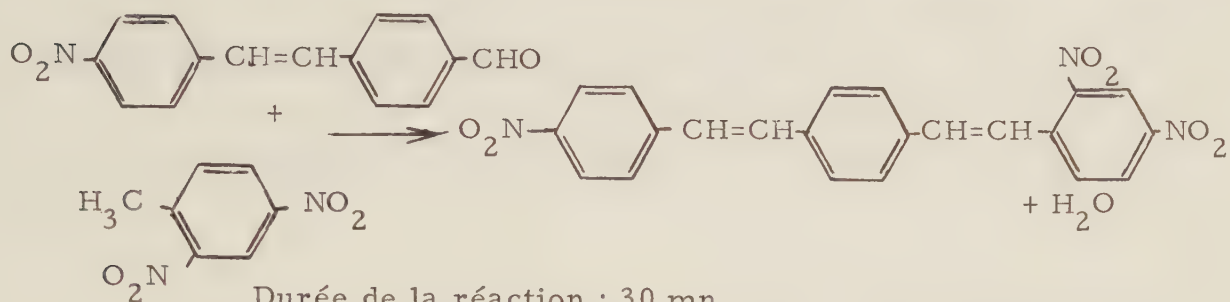
Analyse  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6$  : Calc. % : C 63,31 H 3,62 N 10,07  
Tr. : 63,40 3,77 10,27.

Spectre I. R. - (en dispersion dans KBr).

972 cm<sup>-1</sup> : due à la vibration de déformation dans l'espace de C-H dans l'enchaînement CH=CH. trans.

1342 et 1505-15 cm<sup>-1</sup> : dues aux vibrations de valence de Ar-NO<sub>2</sub>.

2 - Action du dinitro-2,4 toluène sur le(paranitrostyryl)-4 benzaldéhyde.



Recristallisé dans l'acide acétique, Rdt = 85 %.

(Nitro-4' styryl)-1(dinitro-2'',4'' styryl)-4 benzène (LXV)

$C_{22}H_{15}N_3O_6$ , M = 417,36.

Cristaux rouges, F = 226°.

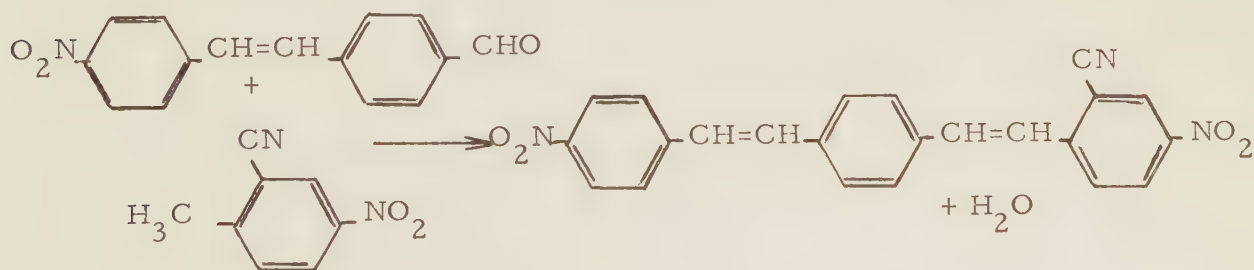
Analyse  $C_{22}H_{15}N_3O_6$  : Calc. % : C 63,31 H 3,62 N 10,07  
Tr. : 63,09 3,56 10,09.

Spectre I. R. - (en dispersion dans KBr).

965  $cm^{-1}$  : due à la vibration de déformation dans l'espace de C-H dans l'enchaînement CH=CH trans.

1335 et 1505  $cm^{-1}$  : dues aux vibrations de valence de Ar-NO<sub>2</sub>.

3 - Action du cyano-2 nitro-4 toluène sur le (paranitrostyryl)-4 benzaldéhyde



Durée de la réaction : 40 mn.

Recristallisé dans la pyridine (5 g/100 cm<sup>3</sup>). Rdt = 35 %.

(Nitro-4' styryl)-1 (cyano-2'' nitro-4'' styryl)-4 benzène (LXVI)



Cristaux rouges, devenant orangés par chauffage à 100°  
(thermochromie) ; F = 254°.

Analyse  $C_{23}H_{15}N_3O_4$  : Calc. % : C 69,51 H 3,81 N 10,58  
Tr. : 69,06 4,01 10,45.

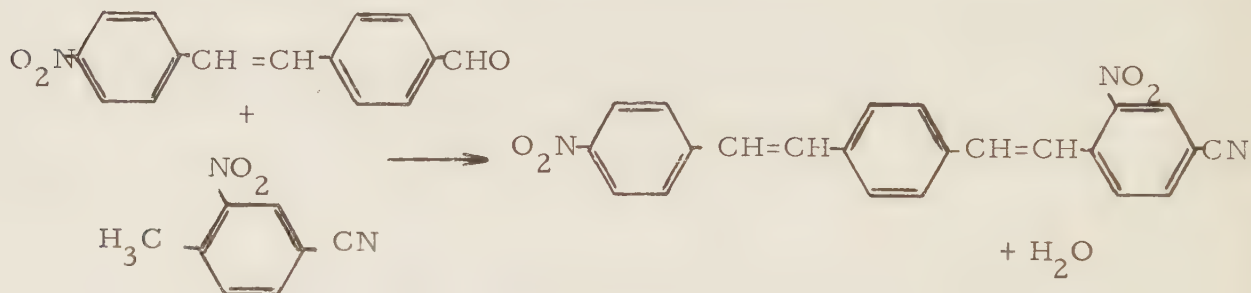
Spectre I.R. - (en dispersion dans KBr)

958 -66  $cm^{-1}$  : due à la vibration de déformation dans l'espace  
de C-H dans l'enchaînement CH=CH trans.

1335 (large) et 1505  $cm^{-1}$  : dues aux vibrations de valence  
de Ar-NO<sub>2</sub>.

2220  $cm^{-1}$  (moyenne) : due à la vibration de valence de C≡N  
dans Ar-CN

4 - Action du cyano-4 nitro-6 toluène sur le (nitro-4' styryl)-4 benzaldéhyde



Durée de la réaction : 2 h.

Recristallisé dans l'acide acétique. Rdt = 40 %.

(Nitro-4' styryl)-1 (cyano-4'' nitro-6'' styryl)-4 benzène (LXVII)



Cristaux orangés, F = 264-5°.

Analyse  $C_{23}H_{15}N_3O_4$  : Calc. % : N 10,58 ; Tr. % : 10,44.

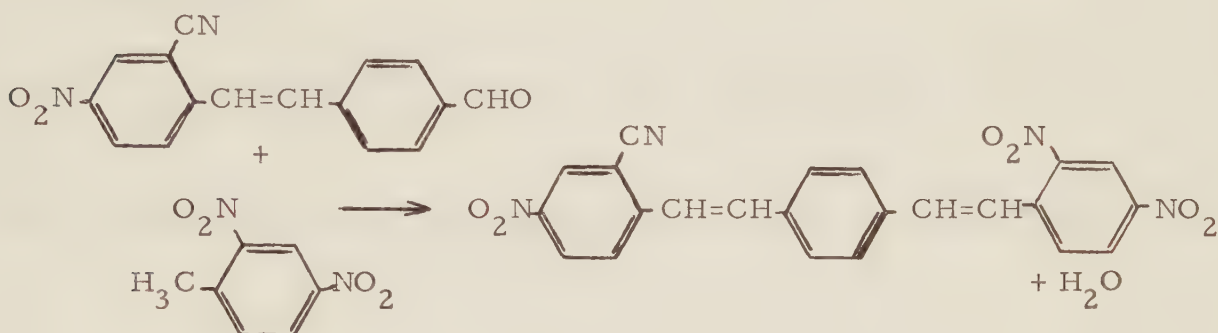
Spectre I. R. - (en dispersion dans KBr)

965  $\text{cm}^{-1}$  (large) : due à la vibration de déformation dans l'espace de C-H dans l'enchaînement CH=CH trans.

1340 et 1515  $\text{cm}^{-1}$  : dues aux vibrations de valence de Ar-NO<sub>2</sub>.

2225  $\text{cm}^{-1}$  : due à la vibration de valence de C≡N dans Ar-CN.

5 - Action du dinitro-2, 4 toluène sur le (cyano-2' nitro-4' styryl)-4 benzaldéhyde.



Durée de la réaction : 15 mn.

Il y a précipitation à chaud. Recristallisé dans la pyridine ;  
Rdt = 85 %.

(Dinitro-2', 4' styryl)-1 (cyano-2'' nitro-4'' styryl)-4 benzène (LXVIII)

C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, M = 442,37.

Aiguilles rouges ; F = 307-9°.

Analyse C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> : Calc. % : C 62,44 H 3,19 N 12,67  
Tr. : 62,34 3,30 12,70.

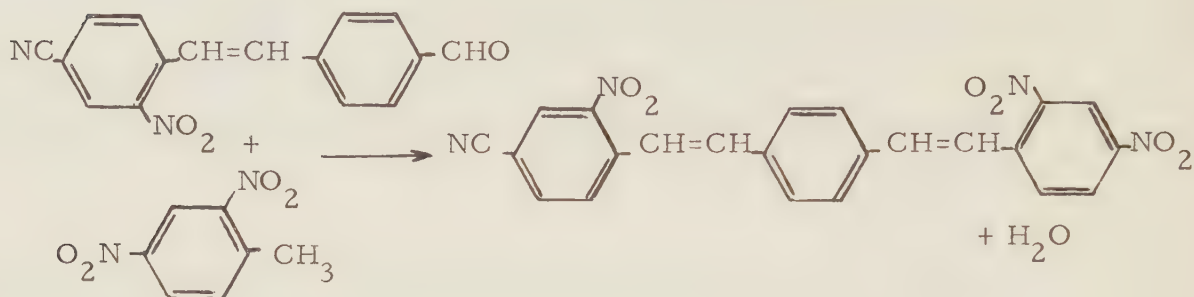
Spectre I. R. - (en dispersion dans KBr)

960  $\text{cm}^{-1}$  : due à la vibration de déformation dans l'espace de C-H dans l'enchaînement CH=CH trans.

1340 et 1515  $\text{cm}^{-1}$  : dues aux vibrations de valence de Ar-NO<sub>2</sub>.

2225  $\text{cm}^{-1}$  (faible); due à la vibration de valence de C≡N dans Ar-CN.

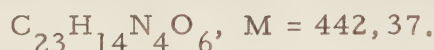
6 - Action du dinitro-2,4 toluène sur le (cyano-4' nitro-6' styryl)-4 benzaldéhyde.



Durée de la réaction : 30 mn.

Recristallisé dans l'acide acétique (0,2 g/100 cm<sup>3</sup>), le diméthylformamide ou le nitrobenzène (1,2 g/100 cm<sup>3</sup>) ; Rdt = 95 %.

(Dinitro-2',4' styryl)-1 (cyano-4'' nitro-6'' styryl)-4 benzène (LXIX).



Cristaux brillants rouge-orangé ; F = 333-6°.

Analyse  $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6$  : Calc. % : C 62,44 H 3,19 N 12,67  
Tr. : 62,91 3,38 12,65.

Par chromatographie en couche mince sur Kieselgel G (Merck), on n'obtient dans le chloroforme qu'une seule tache.

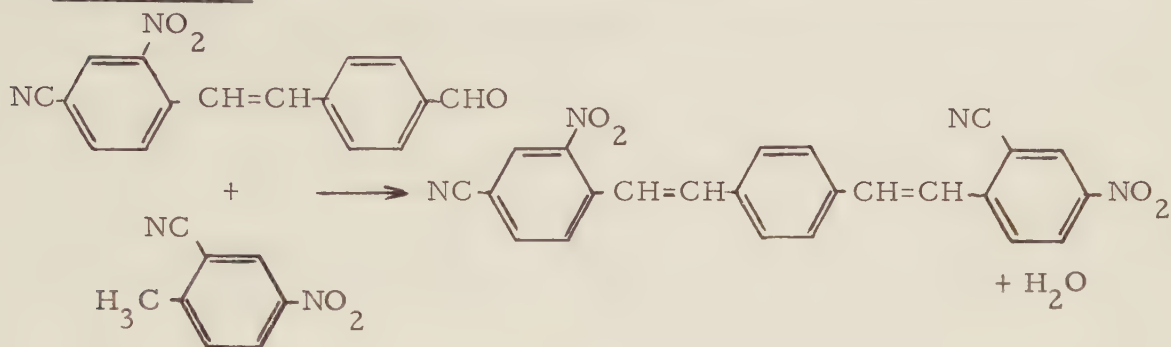
Spectre I. R. - (en dispersion dans KBr).

960 cm<sup>-1</sup> : due à la vibration de déformation dans l'espace de C-H dans l'enchaînement CH=CH trans.

1348 et 1518 cm<sup>-1</sup> : dues aux vibrations de valence de Ar-NO<sub>2</sub>.

2225 cm<sup>-1</sup> : due à la vibration de valence de C≡N dans Ar-CN.

7 - Action du cyano-2 nitro-4 toluène sur le (cyano-4' nitro-6' styryl)-4 benzaldéhyde.



Durée de la réaction : 30 mn.

Recristallisé dans la pyridine (4 g/100 cm<sup>3</sup>) ; Rdt = 65 %.

(Cyano-2' nitro-4' styryl)-1 (cyano-4'' nitro-6'' styryl)-4 benzène (LXX)

C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, M = 422,38.

Cristaux jaune-orangé ; F = 315-6°.

Analyse C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> : Calc. % : N 13,27 ; Tr. % : 13,24.

Spectre I.R. - (en dispersion dans KBr)

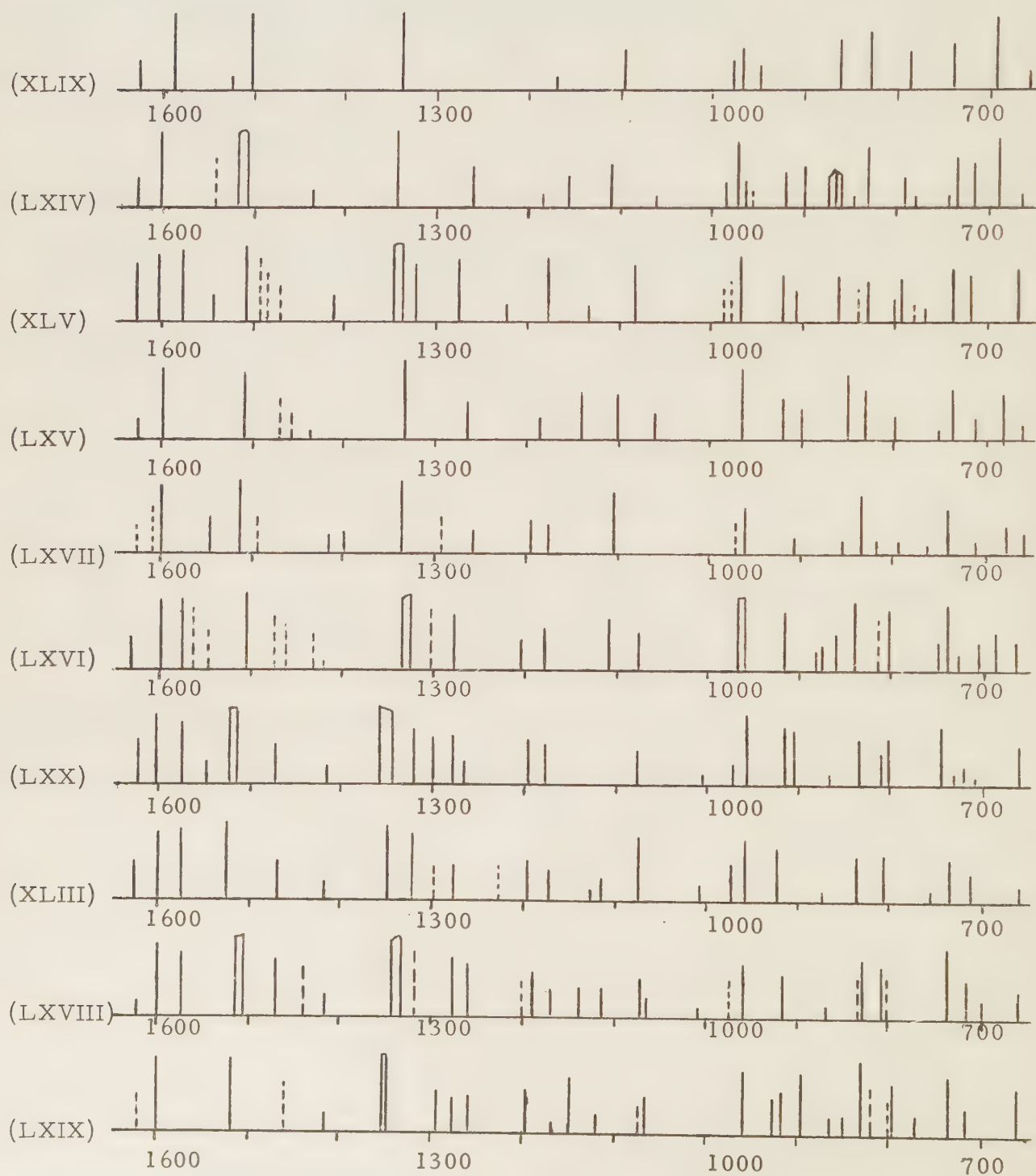
960 cm<sup>-1</sup> : due à la vibration de déformation dans l'espace de C-H dans l'enchaînement CH=CH trans.

1350-60 et 1515-25 cm<sup>-1</sup> : dues aux vibrations de valence de Ar-NO<sub>2</sub>.

2225 cm<sup>-1</sup> : due à la vibration de valence de C≡N dans Ar-CN.

SPECTRES INFRAROUGES DES DISTYRYLBENZENES NITRES.

(Région  $1650 - 650 \text{ cm}^{-1}$ ).



CHAPITRE IV.

ETUDE DES SPECTRES INFRAROUGES DES  
STILBENES ET DES DISTYRYLBENZNES .

---



## ETUDE GENERALE DES SPECTRES INFRAROUGES DES STILBENES SUBSTITUES.

Nous avons étudié les spectres infrarouges de 40 stilbènes nitrés et substitués que nous avons synthétisés. Ces spectres présentent trois catégories de bandes :

- les bandes communes à tous les stilbènes nitrés : celles des noyaux aromatiques, du groupement  $\text{CH}=\text{CH}$  trans et du groupement nitro.
- les bandes relatives aux substituants particuliers à chaque stilbène : cyano, aldéhyde, acide acrylique, méthyle, hydroxy, méthoxy, méthylènedioxy, et N-diméthylamino.
- les bandes relatives à la place de ces substituants sur le noyau aromatique.

### 1 - Bandes communes

#### a) Bandes relatives à l'enchaînement $\text{CH}=\text{CH}$ trans.

-  $1630-1610 \text{ cm}^{-1}$  : Cette bande est due à la vibration de valence de  $\text{C}=\text{C}$  dans l'enchaînement  $\text{CH}=\text{CH}$ , conjugué avec le noyau phényle. L'intensité de cette bande est très variable. Souvent elle ne forme qu'un épaulement de la grande bande phényle (vers  $1600 \text{ cm}^{-1}$ ). La présence de substituants électropositifs ( $\text{OH}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) en augmente l'intensité. Dans le cas des acides styrylcinnamiques, la présence de deux doubles liaisons aryl-aryl et aryl-carbonyl conjuguées augmente considérablement l'intensité de cette bande qui atteint celle de la bande phényle; sa position varie alors entre  $1630$  et  $1625 \text{ cm}^{-1}$ .

- 1300 - 1315  $\text{cm}^{-1}$  : Cette bande, souvent masquée par la seconde bande nitro et apparaissant parfois comme un épaulement de cette dernière, est due à la vibration de déformation plane de C-H dans l'enchaînement CH=CH trans. Son intensité est, en général, moyenne. Elle est particulièrement nette sur les spectres des aldéhydes et des acides, car la bande  $\text{NO}_2$  y est étroite.

- 958 - 970  $\text{cm}^{-1}$  : C'est la bande la plus caractéristique de l'enchaînement CH=CH trans; elle est due à la vibration de déformation dans l'espace de C-H. La présence des substituants sur les deux noyaux phényle n'influe pas sensiblement sur la position de cette bande, ce qui est en accord avec les résultats de THOMPSON et de ses collaborateurs (41) et ceux de DETAR et CARPINO (42). Cette bande se retrouve absolument sur tous les spectres des stilbènes préparés. Son intensité est assez forte et il semble que la présence des groupements CN et CHO en position "2" sur un des noyaux diminue son intensité.

b) Bandes relatives aux groupements phényle.

- 1605 - 1595  $\text{cm}^{-1}$  : C'est la bande la plus caractéristique, sur nos spectres, du noyau benzénique. Sa position est très stable, son intensité toujours forte et sa largeur très faible.

- 1590 - 1570  $\text{cm}^{-1}$  : Cette bande n'est pas présente sur tous nos spectres. Elle est due, comme la précédente, à la vibration de structure de C=C dans le noyau benzénique. Son intensité est variable. Elle se présente souvent comme un épaulement des bandes phényle et nitro. Parfois, la largeur souvent importante de cette dernière bande la masque complètement. Elle est particulièrement intense dans le cas des spectres des méthyl-3 dinitro-4,6 stilbènes et des aldéhydes styrylbenzoïques.

- région 1525 - 1425  $\text{cm}^{-1}$  : La présence des deux larges bandes nitro et des bandes caractéristiques des autres substituants ne nous a pas permis d'établir d'une façon générale la présence des deux dernières bandes phényle dans cette région.

c) Bandes relatives aux groupements nitro.

- 1535 - 1500  $\text{cm}^{-1}$  : Cette bande est due aux vibrations de valence asymétriques de  $\text{NO}_2$ . Sa position varie dans les limites décrites en raison de la position sur le noyau du groupement  $\text{NO}_2$ . Un tel groupe-

ment en position "2" augmente la fréquence de cette bande (voir les tableaux des aldéhydes styrylbenzoïques (page 73) et des acides styrylcinnamiques (page 87)). La présence de plusieurs groupements nitro produit un élargissement considérable de cette bande car chaque  $\text{NO}_2$  possède sa propre fréquence (trinitro-2,4,5' méthyl-3, trinitro-4,5', 6 et dinitro-4,5' stilbènes). L'intensité de cette bande (ou de ce groupe de bandes) est forte dans tous les spectres obtenus.

- 1355 - 1305  $\text{cm}^{-1}$  : Cette bande est due aux vibrations de valence symétriques du groupement  $\text{NO}_2$ . Cette bande est en général plus intense que la précédente et la présence de plusieurs groupements nitro l'élargit davantage.

- 865 - 825  $\text{cm}^{-1}$  : Cette bande signalée par de nombreux auteurs (43, 44, 45), n'a pu être bien localisée dans cette région car un grand nombre de bandes, dues aux substitutions du noyau benzénique, apparaissent sur nos spectres.

## 2 - Bandes relatives aux substituants.

### a) Bandes dues aux groupements cyano.

2230 - 2220  $\text{cm}^{-1}$  : Cette bande très aiguë est due à la vibration de valence de  $\text{C} \equiv \text{N}$ . Cette bande possède une intensité moyenne qui diminue lorsque le groupement CN est en position "2" sur le noyau.

### b) Bandes dues aux groupements aldéhyde.

1695 - 1690  $\text{cm}^{-1}$  : Cette bande intense est due à la vibration de valence de  $\text{C}=\text{O}$  dans les aldéhydes aromatiques. Cette bande a une position très stable et son intensité est constante dans les spectres des 10 aldéhydes étudiés.

1290 - 1280  $\text{cm}^{-1}$  : Nous avons toujours obtenu cette bande d'intensité moyenne. Elle a été déjà signalée par COLTHUP (46). Elle serait due à la vibration de déformation plane de C-H dans l'enchaînement CHO ou bien à la vibration de valence de C-C dans l'enchaînement C-CHO.

Quant à la bande due aux vibrations de déformation dans l'espace de C-H dans le groupement CHO, nous n'avons pu la discerner avec

certitude entre toutes les autres bandes dues aux substitutions des noyaux aromatiques dans la région  $960-830\text{ cm}^{-1}$ .

c) Bandes dues aux groupements acide acrylique.

En dehors de l'accroissement d'intensité et de fréquence de la bande due à  $\text{CH}=\text{CH}$  vers  $1625\text{ cm}^{-1}$ , dû à la conjugaison avec le groupe-ment carbonyle de l'acide, nous avons obtenu les bandes caractéristiques suivantes :

$990 - 975\text{ cm}^{-1}$  : Cette bande , due à la vibration de déformation dans l'espace de  $\text{CH}=\text{CH}$  trans conjugué avec un carbonyle, a été déjà signalée dans le spectre de l'acide cinnamique (47). Elle se distingue très bien de la bande due à  $\text{CH}=\text{CH}$  trans non conjugué et son intensité en est plus faible.

$1695-1680\text{ cm}^{-1}$  : Cette bande est due à la vibration de valence de  $\text{C}=\text{O}$  dans le groupement carboxylique  $\alpha, \beta$ -insaturé. Ce résultat est en accord avec ceux de FLETT (47) ; l'influence des groupements  $\text{NO}_2$  est nulle étant donné leur distance. L'intensité de cette bande est forte. Cette vibration se situe vers  $1685 - 1680\text{ cm}^{-1}$  pour les acides styryl-4 cinnamiques et vers  $1695\text{ cm}^{-1}$  pour les acides styryl-3 cinnamiques.

$1445 - 1430\text{ cm}^{-1}$  : Nous avons obtenu cette bande assez intense dans les spectres de tous les acides étudiés. Elle se situe plus précisément vers  $1430\text{ cm}^{-1}$  pour les acides styryl-4 cinnamiques et vers  $1445-1440\text{ cm}^{-1}$  pour les acides styryl-3 cinnamiques. De plus, on ne rencontre pas cette bande dans les spectres des aldéhydes correspondants. D'après la littérature, la vibration de tension de  $\text{C}-\text{O}$  ou de déformation plane de  $\text{O}-\text{H}$  se situe vers cette fréquence, mais son intensité est faible. Nous pensons que l'augmentation de l'intensité est due à la conjugaison.

$1280 - 1275\text{ cm}^{-1}$  : Cette bande, assez forte, serait due également à la vibration de valence de  $\text{C}-\text{O}$  ou de déformation dans le plan de  $\text{O}-\text{H}$ . Elle est très nette et sa position est assez stable.

$1226 - 1220\text{ cm}^{-1}$  : Cette bande, de position très stable, quelle que soit la position du groupement acrylique, est intense dans le cas des acides styryl-4 cinnamiques et un peu moins forte dans le cas des acides styryl-3 cinnamiques. Nous n'avons pas trouvé mention dans la littérature d'une bande à cette position. Nous ne pensons pas qu'il s'agisse d'une bande due à la position des substituants sur les noyaux aromatiques car on ne retrouve pas cette bande dans les autres stilbènes semblablement

substitués. D'ailleurs, s'il en était ainsi, l'intensité de cette bande serait plus faible.

3050 - 2950  $\text{cm}^{-1}$  : Cette large bande de position peu précise est due à la vibration de valence de O-H dans COOH.

d) Bandes dues aux groupements méthyle.

Dans nos spectres, la bande caractéristique de ce groupement, se situe à 1380-1370  $\text{cm}^{-1}$  ; elle est due à la vibration de valence symétrique de C-H dans  $\text{CH}_3$ . Son intensité est moyenne (voir le tableau des méthyl-3 dinitro-4, 6 stilbènes, page 48), et parfois, elle n'apparaît que comme un épaulement de la bande due à la vibration de valence symétrique de  $\text{NO}_2$ .

La bande, vers 1450  $\text{cm}^{-1}$ , de vibration de valence asymétrique de C-H n'a pu être décelée avec certitude, en raison de la présence d'autres bandes dans cette région.

e) Bandes dues aux groupements hydroxy.

La vibration de valence de O-H se situe dans les spectres étudiés à 3450  $\text{cm}^{-1}$ , et vers 3280  $\text{cm}^{-1}$  dans le cas des phénols possédant un groupement nitro en ortho. Cette bande est peu précise.

1180 - 1170  $\text{cm}^{-1}$  : Cette bande serait due à la vibration de valence de C-OH ; elle est particulièrement nette dans les quatre spectres des ortho-nitrophénols étudiés.

f) Bandes dues aux groupements diméthylamino.

La présence d'un épaulement n'étant pas une preuve suffisante, la vibration de valence de C-N est impossible à déceler sur nos spectres car la bande est masquée par celle du groupement nitro (1310 - 1360  $\text{cm}^{-1}$ ).

1460 - 1445  $\text{cm}^{-1}$  : Cette bande est due à la vibration de valence asymétrique de C-H dans le groupement  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Elle est d'intensité moyenne.

1205 - 1195  $\text{cm}^{-1}$  : Cette bande, assez intense, est due à la vibration de rotation des groupements méthyle. Une seconde bande, de

même origine, se place vers  $1130 - 1125 \text{ cm}^{-1}$ , son intensité est plus faible et sa localisation moins certaine que la précédente.

$955 - 950 \text{ cm}^{-1}$  : Cette bande, d'assez forte intensité dans nos spectres, forme un doublet avec la bande caractéristique de  $\text{CH}=\text{CH}$  trans. Elle est due à la vibration de valence symétrique de  $\text{C}-\text{N}-\text{C}$  dans le groupement diméthylamino. Son intensité est augmentée par la proximité de la bande  $\text{CH}=\text{CH}$  trans.

Par contre, d'une localisation douteuse et d'intensité plus faible, la bande située vers  $1060 \text{ cm}^{-1}$  semble due à la vibration de valence asymétrique de  $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ .

Ces résultats sont en accord avec ceux de KATRITZKY et JONES (48).

g) Bandes dues aux groupements méthoxy.

$1460 \text{ cm}^{-1}$  : Cette bande est due à la vibration de déformation asymétrique de  $\text{CH}_3$ . Elle est très peu nette, souvent masquée par d'autres bandes et n'a pu servir, dans nos spectres, de bande caractéristique.

Il en est de même de la bande à  $1445-1435 \text{ cm}^{-1}$ , due à la vibration de déformation symétrique de  $\text{CH}_3$ , bien qu'elle soit présente dans tous nos spectres.

$1280 - 1270 \text{ cm}^{-1}$  : Cette bande, très intense, est due à la vibration de valence asymétrique de  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  dans les arylalcoyléthers.

$1020 - 1010 \text{ cm}^{-1}$  : Egaleme nt très intense, cette bande est due à la vibration de valence symétrique de  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ . Ces deux bandes sont les plus caractéristiques des groupements méthoxy ortho-nitrés. Ces résultats sont en accord avec les travaux de KATRITZKY et COATS (49).

h) Bandes dues aux groupements méthylènedioxy.

$1275 - 1265 \text{ cm}^{-1}$  : Cette bande est due à la vibration de valence asymétrique de  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ , dans le cas des méthylènedioxy-3,4 nitro-6 stilbènes. L'absence de groupement nitro en "6" produit un déplacement de la bande vers les plus faibles fréquences. Ainsi, les méthylènedioxy-3,4 stilbènes possèdent, dans leur spectre, une bande vers  $1230 \text{ cm}^{-1}$  seulement. Les bandes sont intenses.

1050 - 1040 cm<sup>-1</sup> : Cette forte bande serait due, d'après TSCHAMLER et LEUTNER (50), à la vibration du groupement =C-O-C-O-C=; à moins qu'elle ne soit due à la vibration concertée de valence symétrique des deux groupements C-O-C.

### 3 - Bandes relatives à la position des substituants.

Il nous a été très difficile de trouver des bandes communes à un type de substitution parmi les nombreuses bandes dues aux déformations dans le plan ou dans l'espace, des liaisons C-H restant sur les noyaux benzéniques substitués. En effet, ces spectres sont ceux de composés ayant deux noyaux, la plupart du temps différemment substitués, avec des groupements donneurs ou accepteurs d'électrons. D'autre part, les renseignements donnés par la littérature s'appliquent, la plupart du temps, à des substitutions alcoylées et seulement à des mono- ou des disubstitutions.

#### a) Substitutions en méta

870 - 860 cm<sup>-1</sup> : Cette bande est due à un type de déformation dans l'espace de C-H. Son intensité est moyenne, mais sa position caractéristique.

790 - 780 cm<sup>-1</sup> : Cette bande est due à la vibration de déformation dans l'espace (type "parapluie") de C-H. Elle est également caractéristique et on la trouve dans tous nos spectres. (51) (52).

#### b) Substitutions en para.

1180 - 1175 cm<sup>-1</sup> : Cette bande, présente sur tous les spectres, d'intensité moyenne, est due à un type de vibration de déformation plane de C-H.

1115 - 1105 cm<sup>-1</sup> : C'est, dans les spectres étudiés, la bande caractéristique de la substitution para ; cette bande n'est en effet présente que sur des spectres possédant cette substitution. Son intensité est assez forte surtout dans le cas des stilbènes para-para'-substitués. Elle est due à un autre type de déformation plane de C-H.

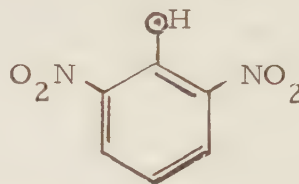
845 - 830 cm<sup>-1</sup> : Cette bande, très intense, se retrouve dans tous les spectres étudiés. Elle est due à la vibration de déformation dans

l'espace de deux CH contigus sur le noyau benzénique. Elle est donc aussi caractéristique du type de substitution en 1-2-4. D'autre part, c'est dans cette région que se trouve la vibration due à C-NO<sub>2</sub> et ces deux bandes sont souvent confondues (46) (52) (53) (54) (67).

c) Autres types de substitutions.

Nous n'avons pas pu établir de corrélation, sauf :

920 - 910 cm<sup>-1</sup> : Cette bande est due à la vibration de déformation dans l'espace d'un C-H entre deux groupements NO<sub>2</sub> ou entre un groupement CN et un groupement NO<sub>2</sub>. Elle est visible dans tous les spectres des dinitro-2,4, des cyano-nitro, et des méthyl-3 dinitro-4, 6 stilbènes. Ceci est en accord avec les travaux de BELLAMY (55) qui note le déplacement de cette bande vers les hautes fréquences lorsque les substituants environnants sont des groupements nitro ou cyano.



ETUDE DES SPECTRES INFRAROUGES DES DISTYRYLBENZÈNES  
SUBSTITUÉS.

Les distyrylbenzènes préparés possèdent des spectres infrarouges présentant sensiblement les mêmes bandes que les stilbènes, en ce qui concerne les bandes communes (groupements phényle, nitro, double liaison disubstituée trans, etc....) et les bandes relatives aux fonctions. Les bandes relatives à la position des substituants sur les noyaux aromatiques sont cependant, dans certains cas, un peu différentes.

On retrouve :

- les bandes à 870 et 790 cm<sup>-1</sup> relatives aux substitutions en méta.
- les bandes à 1100 cm<sup>-1</sup>, caractéristiques de la substitution en para, mais ici, uniquement dans le cas des noyaux para-nitrés. Par

contre, une nouvelle bande commune, qui apparaissait déjà dans les spectres de certains stilbènes, se situe ici vers  $690\text{ cm}^{-1}$ .

- les bandes vers  $920 - 910\text{ cm}^{-1}$ , qui sont dues à la vibration de déformation dans l'espace d'un C-H entre deux groupements  $\text{NO}_2$  ou entre un groupement CN et un groupement  $\text{NO}_2$ .

- les bandes à  $840 - 830\text{ cm}^{-1}$  et  $1180 - 1185\text{ cm}^{-1}$ , caractéristiques des substitutions en 1, 2, 4.

On aurait pu penser, dans les spectres des distyrylbenzènes dissymétriques, que les influences différentes sur chacune des deux doubles liaisons  $\text{CH}=\text{CH}$  trans, se traduiraient par l'apparition d'un doublet vers  $960\text{ cm}^{-1}$ . En fait, à part le cas du (nitro-4' styryl)-1 (cyano-2'' nitro-4'' styryl)-4 benzène, nous n'avons obtenu qu'une simple bande. Ce résultat est en accord avec les travaux de THOMPSON (41) qui note, dans le cas des stilbènes, l'absence d'influence des substituants des noyaux aromatiques sur la position de cette bande.

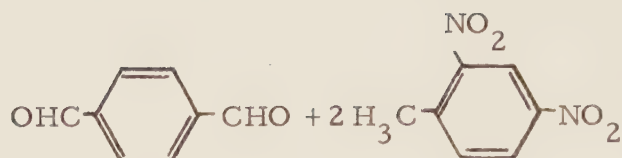
---



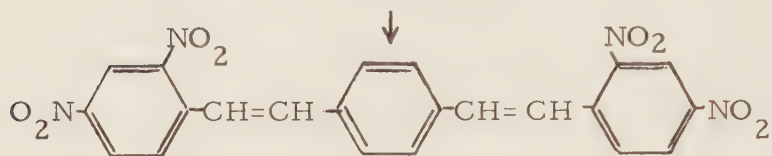
CHAPITRE V.

PREPARATION DU  
BIS (DINITRO-2', 4' PHENYLGLYOXYLYL)-1, 4 BENZENE.

---

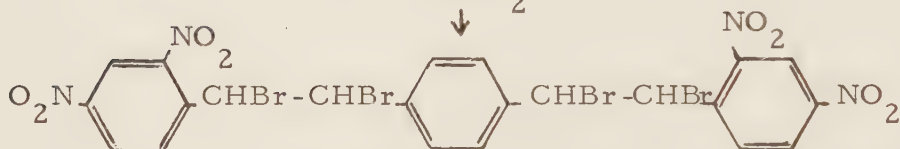


pipéridine



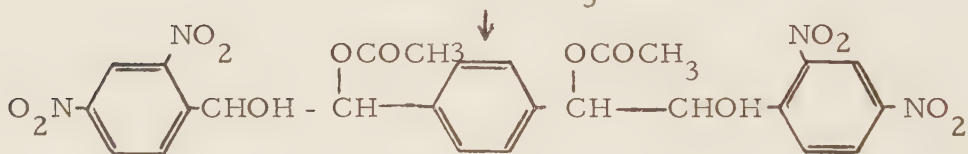
(XXXI)

+ 2 Br<sub>2</sub>



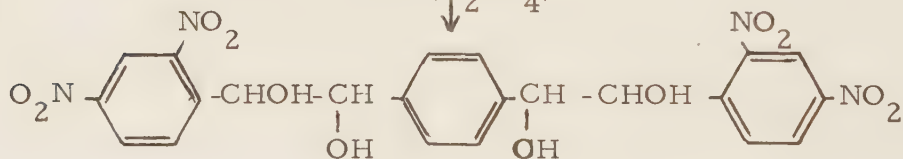
(LXXI)

+ 4 AgOOC-CH<sub>3</sub>



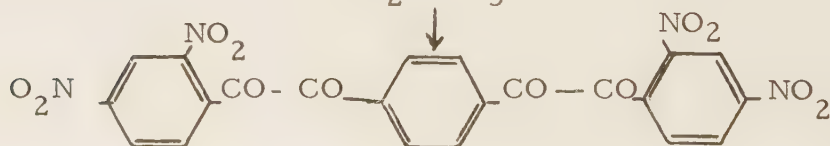
(LXXII)

+ H<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



(LXXIII)

+ 2 O<sub>2</sub>(HNO<sub>3</sub>)



(LXXIV)

A partir du bis (dinitro-2',4' styryl)-1,4 benzène, nous avons synthétisé la tétracétone correspondante, le bis (dinitro-2',4' phényl-glyoxalyl)-1,4 benzène. Nous avons suivi la méthode utilisée par BISHOP et BRADY (62) qui préparèrent le dinitro-2,4 benzile à partir du dinitro-2,4 stilbène. Contrairement à ces auteurs, nous n'avons pas isolé les produits des étapes intermédiaires de cette oxydation et nous avons effectué les réactions sur les produits bruts des diverses réactions. Les étapes ont été les suivantes :

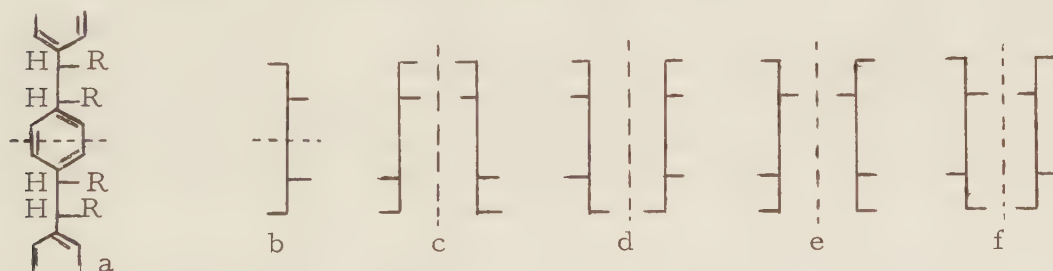
- Bromuration du distyrylbenzène en bis (dinitro-2',4' phényl-dibrométhyl)-1,4 benzène ;

- Hydrolyse partielle de ce dibromure en bis (dinitro-2',4' phényl  $\alpha$ -hydroxy  $\beta$ -acétoxyéthyl)-1,4 benzène : par l'acétate d'argent ;

- Hydrolyse de cet acétate en milieu acide en bis (dinitro-2',4' phényl dihydroxyéthyl)-1,4 benzène ;

- Oxydation nitrique de ce tétrol en tétracétone.

Si on met à part le terme ultime de cette oxydation, on voit que chacune des trois molécules préparées intermédiairement, possède quatre carbones asymétriques et un plan de symétrie.



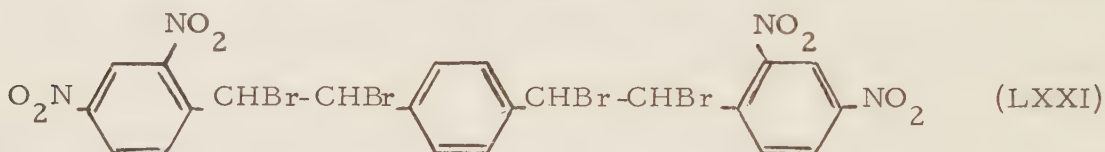
Il peut donc exister dix isomères optiques : deux indédoubleables (a, et b) et quatre paires d'antipodes optiques (c, d, e et f), donc quatre racémiques. Ceci explique que nous n'ayons pu obtenir à chaque étape de produit bien défini (pas de point de fusion net, produits mal cristallisés). Par contre, la tétracétone, ne possédant pas de carbone asymétrique, a été obtenue très facilement pure ; elle se présente sous une forme bien cristallisée, à point de fusion très net.

Les propriétés physiques de cette tétracétone, sa couleur et son point de fusion, nous montrent l'influence capitale de l'absence de conjugaison due à la suppression des doubles liaisons entre les noyaux :

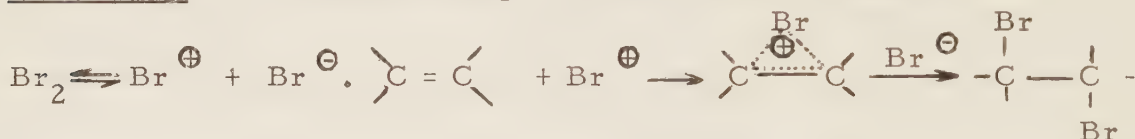
- La tétracétone est jaune très clair, malgré la présence de quatre groupements C=O et de quatre groupements NO<sub>2</sub>, alors que le distyrylbenzène correspondant est rouge intense ;

- La tétracétone n'a pas une formule plane comme les distyrylbenzènes, la résonance ne peut avoir lieu ; donc la molécule sera moins stable.

1 - Préparation du bis (dinitro-2',4' phényldibrométhyl)-1,4 benzène.



Mécanisme - En milieu acétique, le mécanisme serait le suivant :



Mode opératoire - On agite pendant 40 heures à 25-35°, une suspension de 0,03 mole (13,8 g) de bis (dinitro-2',4' styryl)-1,4 benzène dans 140 cm<sup>3</sup> d'acide acétique avec 3,5 cm<sup>3</sup> de brome. La couleur du mélange évolue du rouge à l'incolore. Il ne se produit pas de dissolution ; on filtre. Le produit obtenu n'est pas entièrement bromé et il reste quelques cristaux rouges de distyrylbenzène. On lave avec 80 cm<sup>3</sup> d'acide acétique bouillant. On sèche. Le rendement est de 95 %. Le point de fusion varie de 265 à 285°.

Par analyse, on voit que le taux de bromuration est de 97-98 %.

Analyse C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Br<sub>4</sub> , M = 782,04

|           |         |        |           |
|-----------|---------|--------|-----------|
| Calc. % : | C 33,79 | H 1,80 | Br 40,92  |
| Tr. :     | 34,98   | 1,94   | 40 - 39,5 |

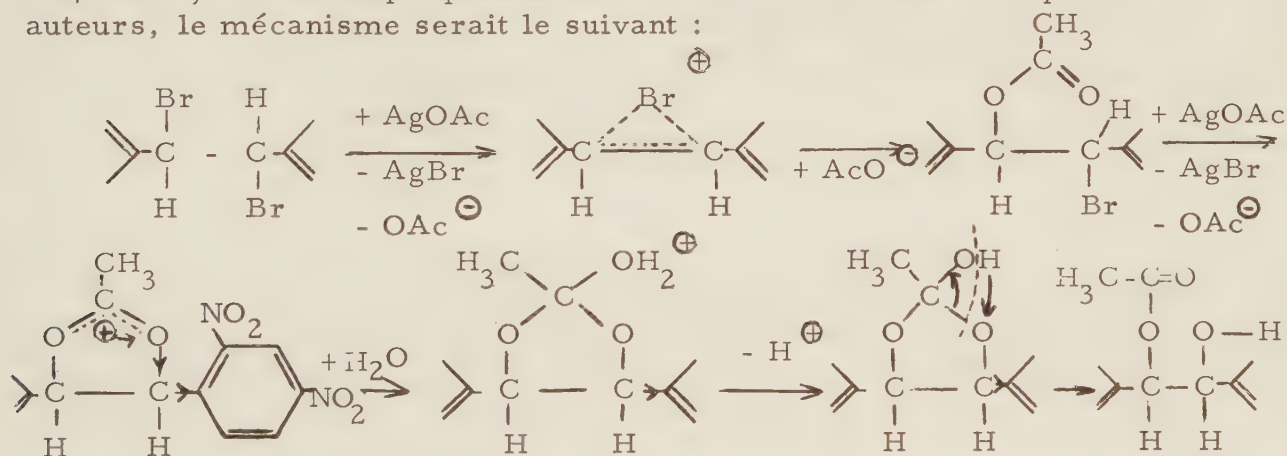
N.B. - La difficulté de bromuration est due à la présence des noyaux aromatiques substitués en position "2" qui masquent l'attaque de l'ion bromonium.

2 - Préparation du bis (dinitro-2', 4' phényl  $\alpha$ -hydroxy  $\beta$ -acétoxyéthyl )-1,4 benzène. (LXXII)



Partie théorique - La réaction des dihalogénures vicinaux sur l'acétate d'argent conduit aux diacétates correspondants si on opère en milieu acétique rigoureusement anhydre (68), et au monoacétate monoalcool si on opère en milieu acétique légèrement aqueux. Une quantité d'eau inférieure à la quantité théorique est suffisante pour obtenir le second produit (64) (65).

D'après BISHOP et BRADY (62), le groupement acétoxy se situe en  $\beta$  du noyau benzénique portant les substitutions nitrées. D'après ces auteurs, le mécanisme serait le suivant :

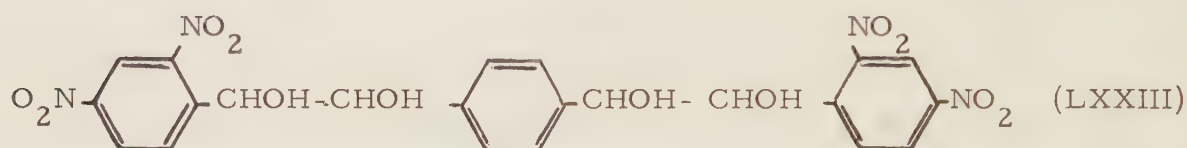


Partie expérimentale - On chauffe à reflux 0,02 mole (15,7 g) de tétra-bromure brut et 0,022 mole d'acétate d'argent (13,5 g) dans 150 cm<sup>3</sup> d'acide acétique et une goutte d'eau, pendant 5 heures en agitant. On filtre à chaud le bromure d'argent obtenu, laisse refroidir et filtre à nouveau les quelques

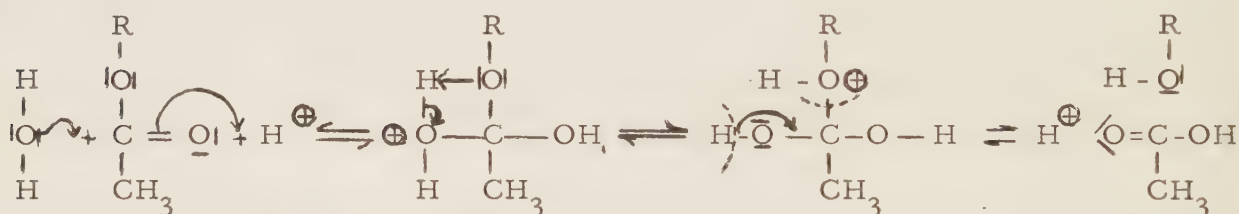
cristaux de bromure d'argent obtenus. Sur le filtre, on recueille également le bis (dinitro-2',4' styryl)-1,4 benzène provenant du tétrabromure impur. La solution acétique froide est diluée avec 150 cm<sup>3</sup> d'eau. Il se produit un abondant précipité jaune que l'on lave à l'eau. On filtre et sèche sous vide.

Le produit obtenu, avec un rendement de 95 %, a un point de fusion variable de l'ordre de 120-135°. Indice de saponification : Calculé 218 ; Trouvé : 210-220. On l'utilise brut dans la réaction suivante.

### 3 - Préparation du bis (dinitro-2',4' phényldihydroxyéthyl)-1,4 benzène

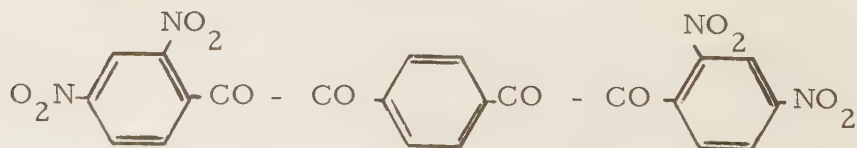


L'hydrolyse de l'acétate a été conduite en milieu acide. Le mécanisme de cette hydrolyse serait le suivant (66) :



On chauffe à reflux, en agitant, pendant 1 heure, 12,3 g (0,02 mole) de diacétate, et 180 cm<sup>3</sup> d'alcool contenant 22 % d'acide sulfurique. On laisse refroidir et ajoute 250 cm<sup>3</sup> d'eau en agitant. Le précipité jaune clair est filtré, lavé à l'eau et à l'eau bicarbonatée (à 5 %). On le sèche sous vide. Ce tétrol se présente sous forme d'une pâte semicristalline se décomposant facilement par chauffage au delà de 100°. Rdt = 65 %.

### 4 - Préparation du bis (dinitro-2',4' phénylglyoxalyl)-1,4 benzène. (LXXIV)



- L'oxydant utilisé est l'acide nitrique dilué et chaud.

- On chauffe au bain-marie, en agitant, 0,02 mole (10,6 g) de tétrol avec 62 g d'acide nitrique (44 cm<sup>3</sup> d'acide, d = 1,40) jusqu'à disparition des vapeurs nitreuses, soit environ pendant 3 heures.

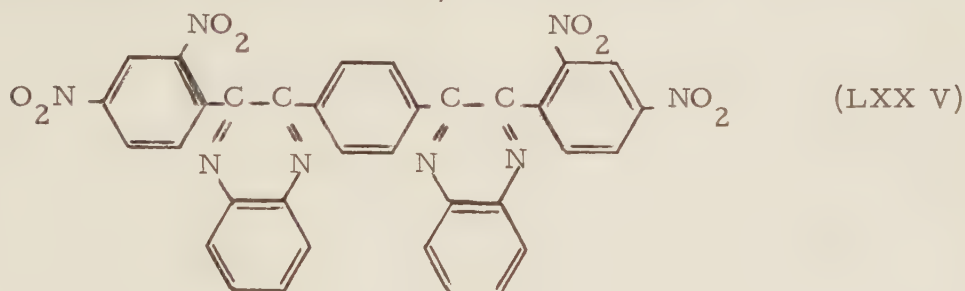
La solution acide est jetée dans 100 g de glace. Le précipité jaune obtenu est filtré, lavé à l'eau et recristallisé trois fois dans l'acide acétique. Rendement en produit pur : 50 %. Rendement global par rapport au bis(dinitro-2',4' styryl)-1,4 benzène : 30 %.

Bis(dinitro-2',4' phénylglyoxalyl)-1,4 benzène (LXXIV), C<sub>22</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub>.

Cristaux jaune pâle, F = 220°. Insoluble dans l'alcool.

Analyse C<sub>22</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub> : Calc. % : C 50,59 H 1,93 N 10,73  
Tr. : 50,52 1,93 10,88.  
M = 522,34.

Diquinoxaline (LXXV), C<sub>34</sub>H<sub>18</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>, M = 666,53 (qui met en évidence la double structure d' $\alpha$ -dicétone).



On chauffe au bain-marie pendant 40 mn une solution acétique de 0,1 g de tétracétone et 0,05 g d'orthophénylènediamine. La solution, devenant rouge, laisse apparaître des petits cristaux jaune clair. On laisse refroidir et on filtre. Rendement quantitatif (0,13 g).

Cristaux jaune clair, F = 348°. Très peu soluble dans l'acétone, l'acide acétique et la pyridine bouillants. Donne une coloration rose dans la pyridine.

Analyse C<sub>34</sub>H<sub>18</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub> : Calc. % : N 16,82  
Tr. : 16,84.

Spectre I. R. de la tétracétone (en dispersion dans KBr) - N° 9 page 123 .

On note : la disparition de la bande vers  $960\text{ cm}^{-1}$  due à  $\text{CH}=\text{CH}$  trans .

- l'apparition d'un doublet ( $1700$  et  $1670\text{ cm}^{-1}$ ) dues aux vibrations de valence de  $\text{C}=\text{O}$  . Il y a un doublet (et non un quadruplet) en raison de la symétrie de la molécule ( $1700\text{ cm}^{-1}$  :  $\alpha, \beta$ -dicétone,  $1670\text{ cm}^{-1}$  :  $\alpha$ -arylcétone).

- la présence des deux bandes dues à  $\text{NO}_2$  à  $1520$ - $1530\text{ cm}^{-1}$  et  $1330$ - $1340\text{ cm}^{-1}$ .

- la présence d'une forte bande vers  $1200\text{ cm}^{-1}$  due à l'enchaînement  $\alpha$ -arylcétone.

---

## CONCLUSIONS GENERALES.

Au cours de ce travail, nous avons étudié la préparation de stilbènes et de distyrylbenzènes nitrés.

L'emploi de la pyridine comme solvant permet de conduire plus facilement la condensation des toluènes activés, de l'acide paranitrophénylacétique et du dinitro-4, 6 métaxylène avec les mono- et les polyaldéhydes aromatiques juxtanucléaires. Nous avons pu également obtenir , avec le dinitro-2, 4 métaxylène et les polyaldéhydes aromatiques, outre les stilbènes et distyrylbenzènes attendus, des produits intermédiaires comme les méthyl-3 dinitro-4, 6 stilbènes et les aldéhydes styrylbenzoïques substitués.

Les aldéhydes styrylbenzoïques substitués possèdent les propriétés chimiques de l'aldéhyde benzoïque, mais leur réactivité est plus faible en raison de leur plus grande masse moléculaire. Ils résistent bien à l'oxydation par l'air. Ce sont des produits intermédiaires intéressants dans la synthèse de produits colorés plus condensés.

L'étude des spectres infrarouges des stilbènes et des styrylbenzènes préparés nous a permis de constater l'influence de la nature des substitutions sur la position et l'intensité des bandes caractéristiques des groupements fonctionnels.

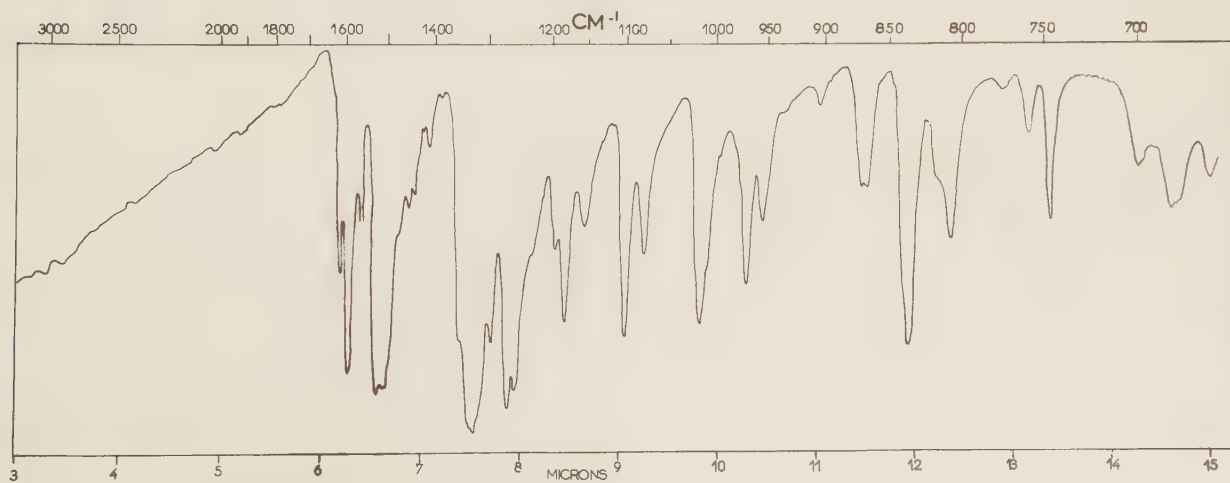
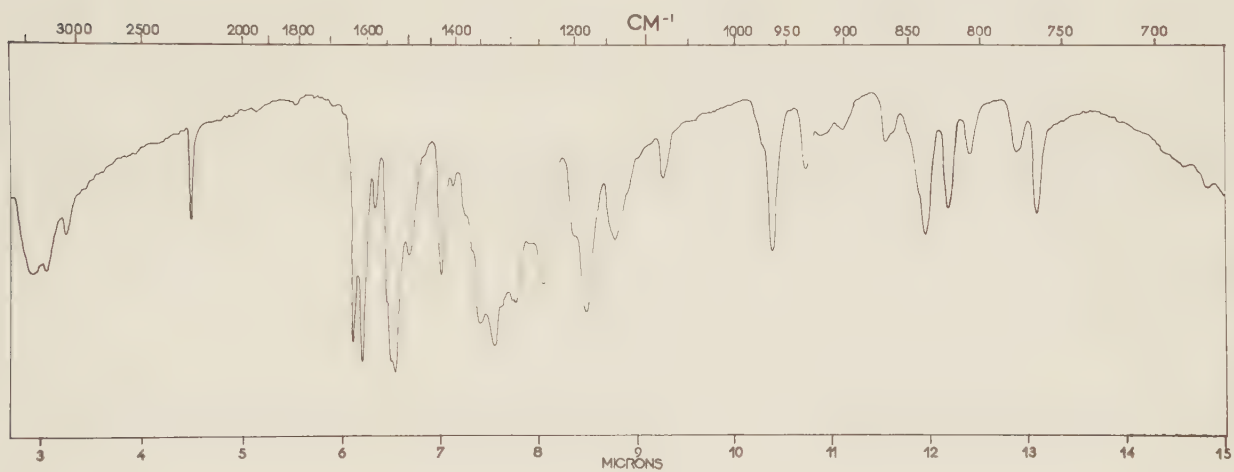
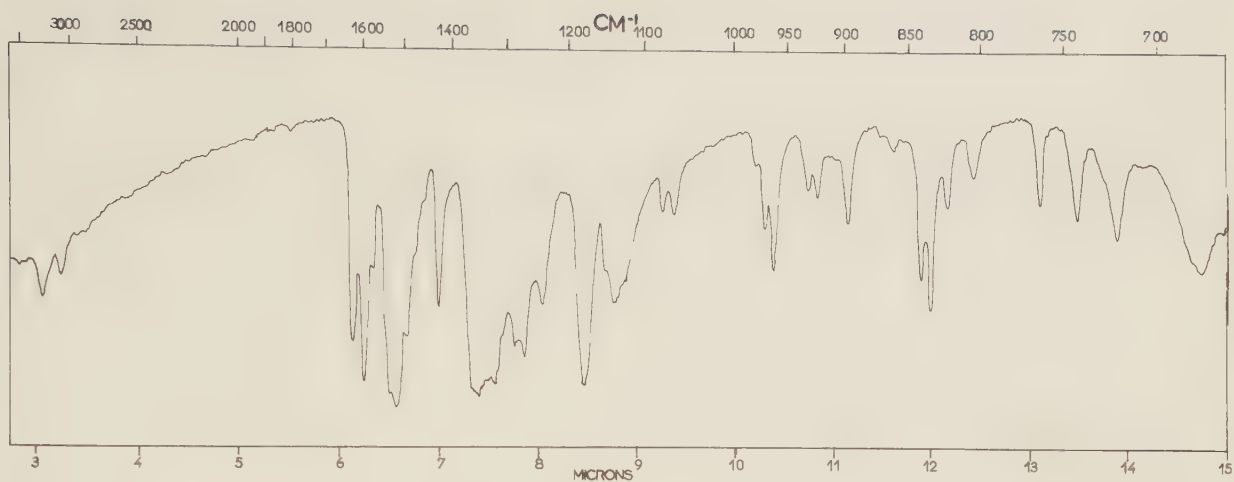
Enfin, la comparaison entre les propriétés physiques du bis (dinitro-2', 4' styryl)-1, 4 benzène et de la tétracétone correspondante, le bis (dinitro-2', 4' phénylglyoxalyl)-1, 4 benzène, montre l'influence capitale de la résonance dans la stabilisation des stilbènes et des distyrylbenzènes.

SPECTRES INFRAROUGES.

Spectre I. R. N° 1 - Hydroxy-4 trinitro-2', 4', 5 stilbène (dans KBr)

Spectre I. R. N° 2 - Hydroxy-4 cyano-4' dinitro-5, 6' stilbène (dans KBr).

Spectre I. R. N° 3 - Méthoxy-4 dinitro-4', 5 stilbène (dans KBr).

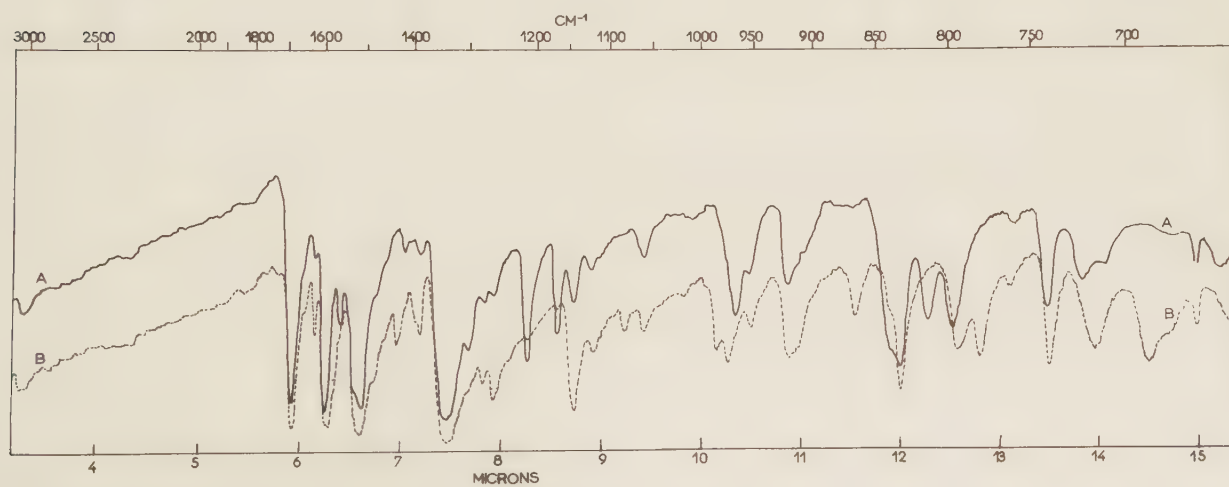
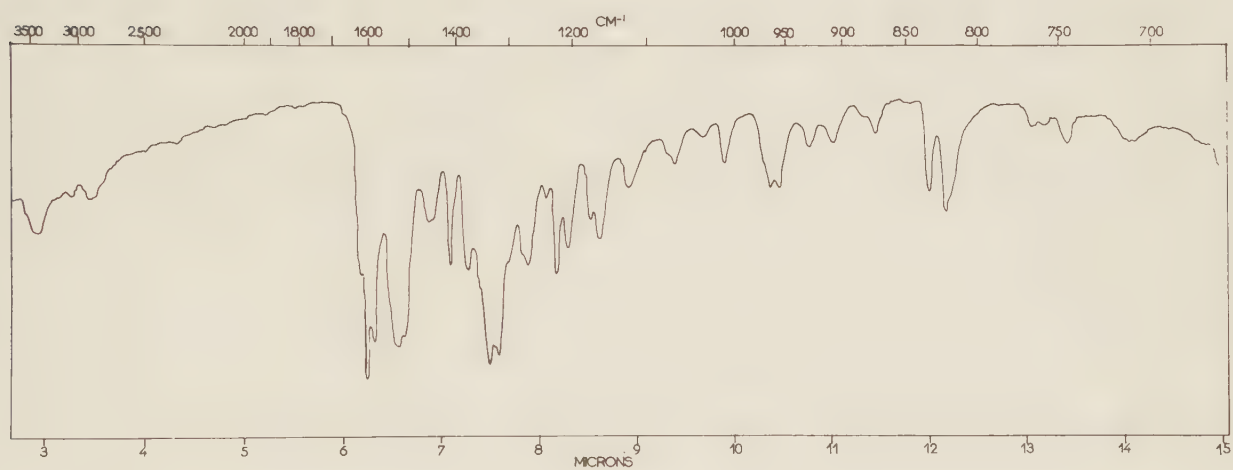
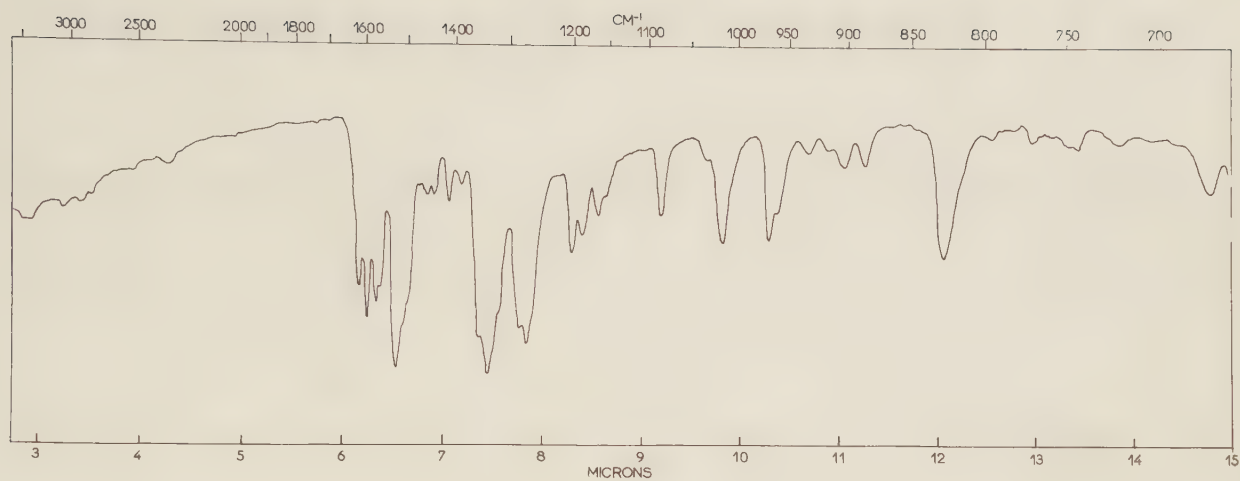


Spectre I.R. N° 4 - Di(méthoxy-4' nitro-5' styryl)-1,3 dinitro-4,6 benzène (dans KBr).

Spectre I.R. N° 5 - Méthyl-3 diméthylamino-4' trinitro-4,5',6 stilbène (dans KBr).

Spectre I.R. N° 6 A - Aldéhyde para(dinitro-2',4' styryl)benzoïque

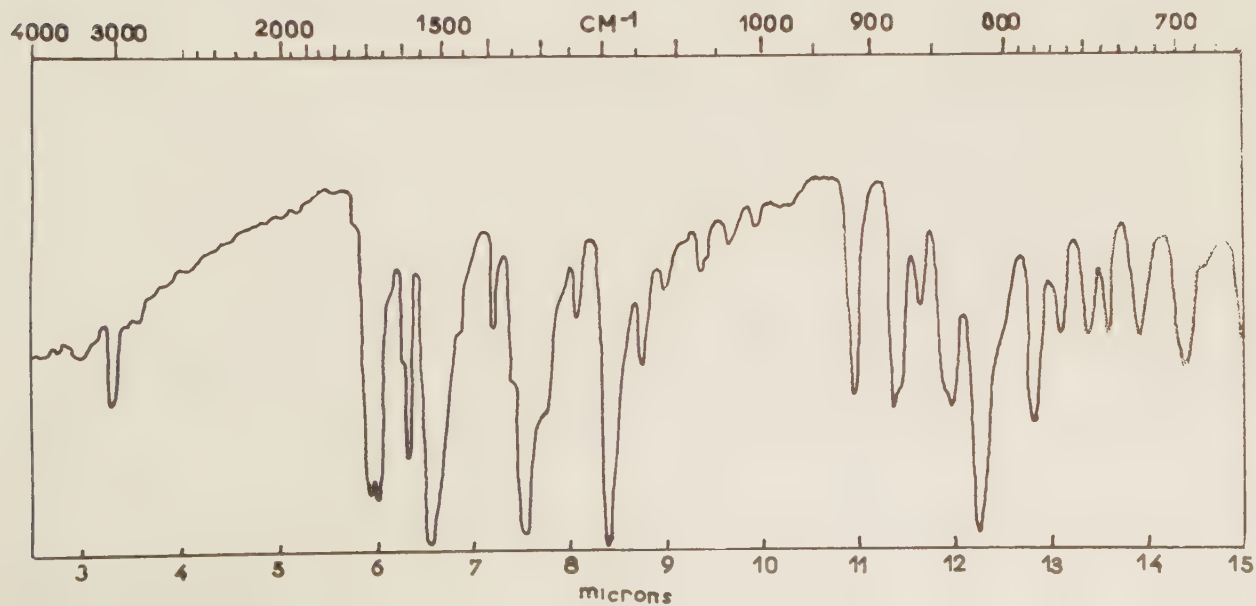
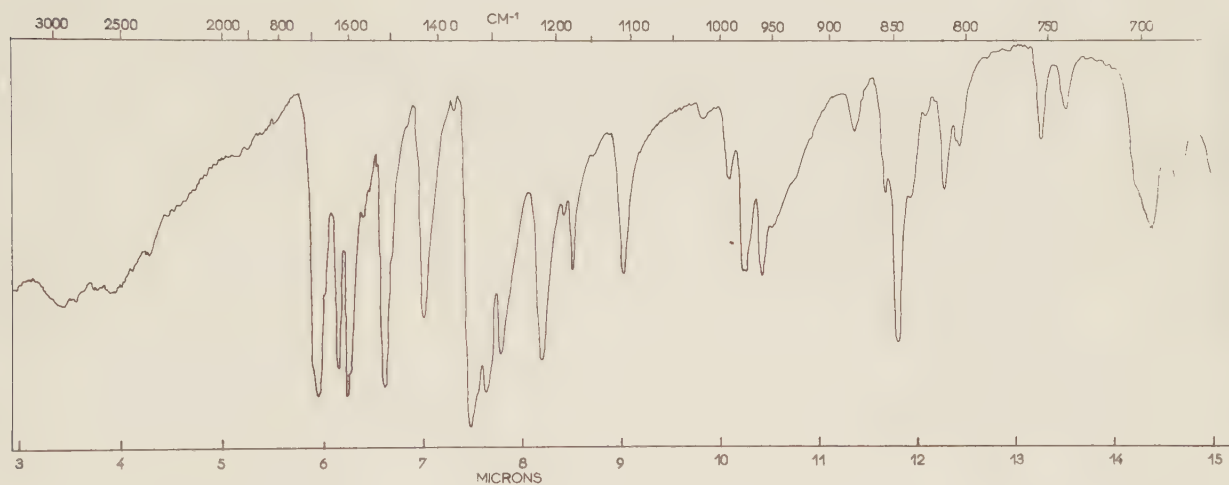
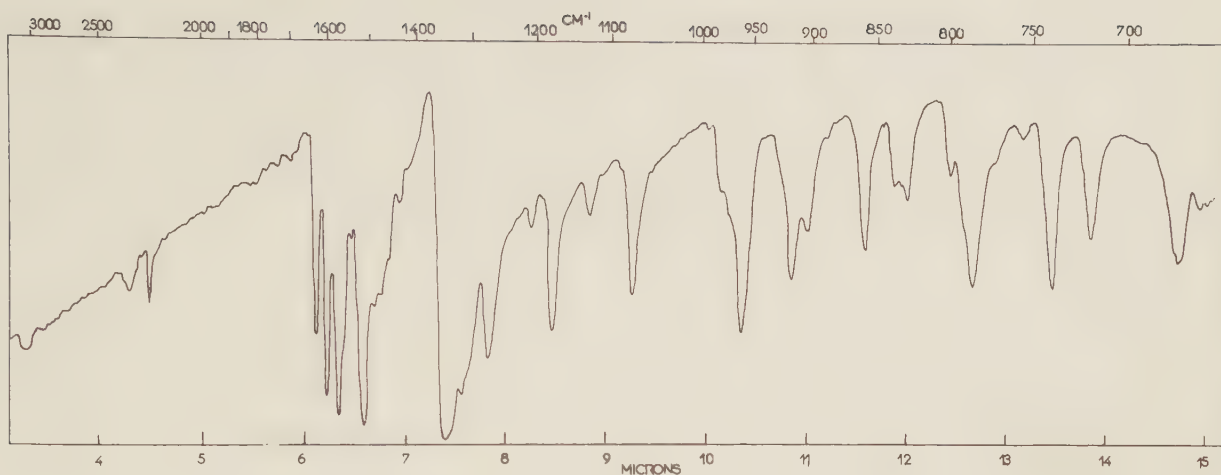
Spectre I.R. N° 6 B - Aldéhyde méta(dinitro-2',4' styryl) benzoïque (dans KBr).



Spectre I.R. N° 7 - Bis (cyano-2' nitro-4' styryl)-1,3 benzène. (dans KBr)

Spectre I.R. N° 8 - Acide (nitro-4' styryl)-3 cinnamique (dans KBr)

Spectre I.R. N° 9 - Bis (dinitro-2,4' phénylglyoxalyl)-1,4 benzène.  
(dans KBr).



INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.

- (1) J. THIELE et R. ESCALES, Ber., 1901, 34, 2842.
- (2) I.A. PASTAK, Bull.Soc.chim., 1926, 39, 72.
- (3) P. PFEIFFER, Ber., 1915, 48, 1777.
- (4) P. RUGGLI et SCHMID, Helv.chim.Acta, 1935, 18, 247.
- (5) P. PFEIFFER, Ann.Chem., 1916, 411, 72.
- (6) F. ULLMANN et M. GSCHWIND, Ber., 1908, 41, 2291.
- (7) P. PFEIFFER, Ber., 1918, 51, 554.
- (8) K.R. HARGREAVES et A. Mc GOOKIN, J.Soc.Chem.Ind., 1950, 69, 186.
- (9) L. CHARDONNENS et HENRICH, Helv.chim.Acta, 1940, 23, 292.
- (10) J.M. GULLAND et R. ROBINSON, J.chem.Soc., 1925, 127, 1493.
- (11) A. Mc GOOKIN, J.Soc.Chem.Ind., 1949, 68, 195.
- (12) G. RIEZEBOS et E. HAVINGA, Rec.Trav.chim.Pays-Bas, 1961, 80, 446.
- (13) W. BORSCHE, Ann.Chem., 1912, 386, 351.
- (14) P. RUGGLI, ZIMMERMANN et THOUVAY, Helv.chim.Acta, 1931, 14, 1250.
- (15) P. PFEIFFER et S. SERGIEWSKAJA, Ber., 1911, 44, 1107.
- (16) N.M. CULLINANE, J.chem.Soc., 1923, 123, 2053.
- (17) H.A. HARRISON et H. WOOD, J.chem.Soc., 1926, p. 577.
- (18) P. PFEIFFER et EISTERT, J.Prakt.Chem., 1930, 124, 168.
- (19) J.T. HEWITT, LEWCOCK et POPE, J.chem.Soc., 1912, 101, 604.

- (20) F.J. DIPPY, HOGARTH, WATSON et WILLIAMS, J.Soc.chem.Ind., 1937, 56, 396 T.
- (21) W. COCKER et D.G. TURNER, J.chem.Soc., 1940, p. 57.
- (22) P. RUGGLI et DINGER, Helv.chim.Acta, 1941, 24, 173.
- (23) F. BELL et D.H. WARING, J.chem.Soc., 1948, p. 1024.
- (24) V.A. IZMAIL'SKII, GUSEVA et SOLOV'EVA, Chem.Abstr., 1957, 51, 852.
- (25) D. JAMBOTKAR et R. KETCHAM, J.org.Chem., 1963, 28, 2182.
- (26) P. RUGGLI et LANG, Helv.chim.Acta, 1938, 21, 38.
- (27) H.E. ZIMMERMAN et L. AHRAMJIAN, J.amer.chem.Soc., 1959, 81, 2086.
- (28) D.Y. CURTIN et CRUMP, J.amer.chem.Soc., 1958, 80, 1922.
- (29) G. CAVALLINI et E. MASSARINI, It., 604.039 ; Chem.Abstr., 1961, 55, 17584.
- (30) E. MASSARINI, NARDI, MAURI et G. CAVALLINI, Farmaco (ed. sc.), 1963, 18, 582. Chem.Abstr., 1963, 59, 11465.
- (31) L.I. SMITH et J.J. BALDWIN, J.org.Chem., 1962, 27, 1772.
- (32) G. DREPHAL et HARTRODT, J.Prakt.Chem., 1956, (4), 4, 124.
- (33) P. RUGGLI et E. WOLFF, Helv.chim.Acta, 1936, 19, 5.
- (34) W. RIED et F.J. KOENIGSTEIN, Chem.Ber., 1959, 92, 2532.
- (35) W. STITZ et H. POMMER, Ger. 1.108.219 ; Chem.Abstr., 1962, 57, 732.
- (36) K. FRIEDRICH et H.G. HENNING, Chem.Ber., 1959, 92, 2944.
- (37) J.R. JOHNSON, Organic Reactions, Vol. I, p. 233-34 et 248-50.
- (38) G. CAVALLINI et MASSARINI, It. 602.943 ; Chem.Abstr., 1961, 55, 17585.
- (39) G. CAVALLINI et E. MASSARINI, It. 602.944 ; Chem.Abstr., 1961, 55, 17585.
- (40) G. CAVALLINI et E. MASSARINI, It. 611.031 ; Chem.Abstr., 1961, 55, 17585.
- (41) H.W. THOMPSON, VAGO, CORFIELD et ORR, J.chem.Soc., 1950, p. 214.

- (42) D.F. DETAR et L.A. CARPINO, J.amer.chem.Soc., 1958, 78, 475.
- (43) R.R. RANDLE et WHIFFEN, J.chem.Soc., 1952, p. 4153.
- (44) J.F. BROWN, J.amer.chem.Soc., 1955, 77, 6341.
- (45) R.D. KROSS et V.A. FASSEL, J.amer.chem.Soc., 1956, 78, 4225.
- (46) N.B. COLTHUP, J.opt.Soc.Amer., 1950, 40, 379.
- (47) M.S.T.C. FLETT, J.chem.Soc., 1951, p. 962.
- (48) A.R. KATRITSKY et JONES, J.chem.Soc., 1959, p. 3677.
- (49) A.R. KATRITSKY et COATS, J.chem.Soc., 1959, p. 2063.
- (50) H. TSCHAMLER et R. LEUTNER, Monatsh.Chem., 1952, 83, 1502.
- (51) A.R. KATRITSKY et SIMMONS, J.chem.Soc., 1959, p. 2068.
- (52) R.R. RANDLE et WHIFFEN, Molec.Spectroscopy, 1952, p. 111.
- (53) A.R. KATRITSKY et SIMMONS, J.chem.Soc., 1959, p.2051.
- (54) J. BOMSTEIN, Anal.Chem., 1953, 25, 512.
- (55) L.J. BELLAMY, The Infra-Red Spectra of Complex Molecules, 3e Ed., John Wiley - 1962, p. 80.
- (56) W.A. GEY, DALBEY et Van DOLAH, J.amer.chem.Soc., 1956, 78, 1803.
- (57) L. HORNER et K. SCHERF, Ann.Chem., 1951, 574, 212.
- (58) J.T. HEWITT et LEWCOCK, J. chem.Soc., 1931, p. 444.
- (59) H.B. NISBET, J.chem.Soc., 1927, p. 2081.
- (60) R. von WALTHER et A. WETZLI CH, J.Prakt.Chem., 1900, (2), 61, 184.
- (61) K. DIMROTH, Angew.Chem., 1947, 59, 176.
- (62) G. BISHOP et O.L. BRADY, J.chem.Soc., 1922, 121, 2364.
- (63) S. WINSTEIN et BUCKLES, J.amer.chem.Soc., 1942, 64, 2780.
- (64) S. WINSTEIN et BUCKLES, J.amer.chem.Soc., 1942, 64, 2788.
- (65) S. WINSTEIN et ROBERTS, J.amer.chem.Soc., 1953, 75, 2297.
- (66) MATHIEU et ALLAIS, Principes de Chimie Organique, p. 296.
- (67) M. MARGOSHES et V.A. FASSEL, Spectrochim.Acta, 1955, 7, 14.
- (68) R.J.W. LEFEVRE, J.chem.Soc., 1933, p. 977.

DEUXIEME THESE.

---

Propositions données par la Faculté :

"INFLUENCES DU SOLVANT ET DE LA CONCENTRATION SUR LA  
FLUORESCENCE DES COMPOSES AROMATIQUES EN SOLUTION".

Vu :

Les Membres du Jury :

J. COLONGE

Ch. EYRAUD

J. DESCOTES

A. ARSAC

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

Jean BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 30 Novembre 1964

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université :

P. LOUIS

L M D

99, Av. de Saxe, LYON

Dépôt Légal - Décembre 1964



